ARTHUR I. VOGEL

QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA

TEORÍA Y PRÁCTICA

Volumen I

Volumetría y Gravimetría

Versión castellana de
MIGUEL CATALANO
ELSIADES CATALANO



EDITORIAL KAPELUSZ
Moreno 372 - Buenos Aires

Título de la edición original:
A TEXT-BOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS

Publicado por *Longmans, Green and Co.*, Londres
(2ª ed., Copyright 1951).

Publicado en junio de 1960.

LIBRO DE EDICIÓN ARGENTINA

ÍNDICE GENERAL

I

BASES TEÓRICAS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA

Teoría de la acidimetría y de la alcalimetría

II

TÉCNICA DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO INORGÁNICO

III

ANÁLISIS VOLUMÉTRICO O VOLUMETRÍA

PÁG.

Titulaciones de precipitación y formación de complejos

Titulaciones de oxidación-reducción

Titulaciones de oxidación con permanganato de potasio. Permanganimetría

Determinaciones con soluciones valoradas de permanganato de potasio

PÁG.

Reducciones con cinc amalgamado y con amalgamas líquidas

Yodimetría y yodometría

Determinaciones con soluciones valoradas de tiosulfato de sodio, yodo y arsenito de sodio

Oxidaciones con yodato de potasio

Determinaciones con soluciones valoradas de yodato de potasio. Yodatometría

IV

GRAVIMETRÍA

PÁG.

APÉNDICE

ALGUNAS PALABRAS AL LECTOR

La muy buena acogida que ha tenido la versión castellana de A text-book of qualitative chemical analysis, including semimicro qualitative analysis, *de Arthur I. Vogel, y el deseo de contribuir a la enseñanza y a la práctica de la química analítica, nos decidió a encarar la traducción de* A text-book of quantitative inorganic analysis, theory and practice, *del mismo autor, completando así un verdadero tratado de química analítica al alcance de estudiantes y profesionales de habla hispana.*

La presente obra de Arthur I. Vogel, Química analítica cuantitativa, *trata en forma amplia y de fácil comprensión la teoría y técnica de los métodos del análisis volumétrico, gravimétrico, instrumental y de gases, constituyendo un auxiliar insustituible, tanto para los que se inician en el estudio de esta materia como para quienes la practican en su trabajo diario.*

Razones prácticas han impuesto presentar la versión castellana de esta obra en dos volúmenes: en el primero se incluyen las bases teóricas (en particular los equilibrios en solución), la teoría y las técnicas de los métodos volumétricos y gravimétricos, y el Apéndice (de seguir el orden del original inglés debería encontrarse al final de la obra, pero se ha creído conveniente agregarlo al presente volumen), en el que se encuentran tablas de constantes, abundante bibliografía y programas de trabajos prácticos de química analítica cuantitativa, que han de resultar de gran utilidad en la enseñanza de esta materia.

El segundo volumen comprende: la técnica de las determinaciones electrolíticas, en particular con potencial catódico regulado; el análisis de muestras complejas, aleaciones, calcáreos y silicatos; espectrofotometría, turbidimetría, nefelometría y fluorimetría; potenciometría; conductimetría; polarografía; titulaciones amperométricas; análisis de gases y microanálisis cuantitativo.

MIGUEL CATALANO.

ELSIADES CATALANO.

PRÓLOGO DE LA PRIMERA EDICIÓN INGLESA [1]

Al escribir este libro, el autor ha tenido como objetivo principal presentar un texto completo de química analítica inorgánica, puesta al día tanto en la teoría como en la práctica, para satisfacer las necesidades de estudiantes de universidades y escuelas ("Colleges"). Se cree que el material que comprende esta obra abarca los puntos principales de todos los cursos de química analítica cuantitativa, inorgánica. Se ha tenido presente al estudiante novicio y se ha tratado con minuciosidad las secciones especialmente dedicadas a él. Esta obra ha de ser de gran valor para el estudiante durante toda su carrera. Además, es conveniente *inter alia* para los estudiantes de los distintos *Intermediate B. Sc.* y *Higher School Certificate Examinations*, para el *Ordinary* y *Higher National Certificates in Chemistry*, para el *Honours* y *Special B. Sc.* de las universidades, para el *Associateship* del *Institute of Chemistry*, y para otros cursos semejantes. Se desea, también, que los numerosos temas de que trata este volumen sean de utilidad en los laboratorios de química analítica y para cuantos trabajan en la industria y la investigación y emplean métodos de la química analítica cuantitativa, inorgánica.

La favorable acogida dispensada al *Text-book of Qualitative Chemical Analysis*, del autor, por profesores y comentaristas, parece indicar que el desarrollo general de ese libro ha merecido amplia aprobación. El presente volumen [1], *Quantitative Inorganic Analysis*, sigue, en general, la misma línea. El capítulo I está dedicado a los fundamentos teóricos del análisis cuantitativo, inorgánico; el capítulo II, a la técnica del análisis cuantitativo; el capítulo III, a la volumetría; el capítulo IV, a la gravimetría (incluyendo electrogravimetría); el capítulo V, a la colorimetría; y el capítulo VI, al análisis de gases. Se ha agregado, además, un extenso apéndice, en el que se incluyen muchos datos útiles para la práctica de química analítica. La

[1] La presente edición, en castellano, comprende dos tomos, según se informa en *Algunas palabras al lector.* (*N. del T.*)

parte experimental se basa esencialmente en la casuística del autor con numerosos alumnos en trabajos prácticos de distintos cursos. La mayoría de las determinaciones han sido ensayadas en el laboratorio con personal docente auxiliar y estudiantes aventajados, y en algunos casos han motivado modificaciones de detalle con respecto a las técnicas originales dadas por los autores. Se ha puesto particular énfasis en los últimos adelantos en técnicas experimentales. Frecuentemente, en el texto, se mencionan los proveedores de ciertos aparatos y reactivos; con esto no se pretende dar la impresión de que tales materiales no se pueden adquirir en otros lugares, sino tan sólo indicar que la experiencia personal del autor responde en particular a los productos mencionados.

El conjunto de temas de esta obra se puede apreciar consultando la tabla de materias. Se ha intentado lograr un equilibrio entre los métodos clásicos y modernos, y presentar así la química analítica tal como es en la actualidad. Se ha concedido la debida importancia al aspecto teórico, como lo prueba el tema titulado *Bases teóricas de la química cuantitativa.*

En el texto no se mencionan las fuentes originales, porque el agregar tales referencias hubiera aumentado considerablemente el tamaño y el precio del libro. Sin embargo, en el apéndice (sección **A**, 3), se incluye una bibliografía de química analítica. Con la ayuda de las obras que se mencionan y que es posible encontrar en cualquier biblioteca de química analítica, y con los índices del *Chemical Abstracts* o del *British Chemical Abstracts*, no se tendrá dificultad en consultar los trabajos originales que versan sobre la mayoría de las determinaciones descritas en este libro.

En la preparación de esta obra, el autor ha utilizado material de distinto origen y le es prácticamente imposible citar todos los libros consultados (ver, por ejemplo, la sección *A*, 3); sin embargo, debe mencionar *Applied Inorganic Analysis*, de Hillebrand y Lundell (1929), y *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*, de Mitchell y Ward (1932). Finalmente, el autor desea expresar su agradecimiento al Dr. G. H. Jeffery, *A. I. C.*, por la lectura de las galeradas y por las numerosas sugestiones útiles que le ha hecho; al señor A. S. Nickelson, *B. Sc.*, también por la lectura de algunas pruebas de imprenta; al encargado de laboratorio, señor F. Mathie, por preparar numerosos esquemas, entre los que se cuenta la mayoría de los del capítulo VI, y también por la colaboración prestada en distinta forma; a la *A. Gallenkamp and Co., Ltd.*, de Londres, E. C. 2,

y a la *Fisher Scientific Co.*, de Pittsburgh, Pensilvania, por haber facilitado numerosos diagramas y clisés [1]; y al señor F. W. Clifford, *F. L. A.*, bibliotecario de la *Chemical Society*, por su valiosa ayuda en la tarea de investigación bibliográfica.

Cualquier sugestión para mejorar el libro será gratamente recibida por el autor.

ARTHUR I. VOGEL.

Woolwich Polytechnic, Londres.

Junio, 1939.

[1] A lo largo del texto, se mencionan otras firmas y agradecimientos individuales.

PRÓLOGO DE LA SEGUNDA EDICIÓN INGLESA[1]

La favorable acogida dispensada a la primera edición ha infundido en el autor absoluta confianza en que el objetivo propuesto ha sido ampliamente logrado. Se tenía el propósito de preparar una obra que fuese de valor: para el estudiante a lo largo de toda su carrera, para los químicos profesionales y, en general, para cuantos tengan necesidad de emplear métodos de la química analítica cuantitativa, inorgánica.

Durante los once años transcurridos desde la primera edición, la química analítica inorgánica se ha desarrollado en numerosas direcciones, y muy especialmente en el campo de los métodos instrumentales de análisis. Ya se acepta, en forma general, que es imposible no enseñar por lo menos algunos métodos instrumentales; para satisfacer esa necesidad se han incorporado nuevos temas. Algunos aparatos se encuentran por encima del presupuesto económico de la mayoría de los laboratorios de enseñanza universitaria, y para salvar esta dificultad, en algunos casos, se han dado instrucciones detalladas que permiten construir tales aparatos. A pesar de ello, es de gran importancia que se mantenga un equilibrio entre los denominados métodos clásicos y los modernos métodos instrumentales en la enseñanza de la química analítica, lo cual se puede conseguir solamente si se presta la debida atención a los métodos clásicos, en el desarrollo del curso lectivo.

La tarea de la revisión insumió varios años, y además se han incluído nuevas experiencias hechas en el laboratorio del autor. Para poder incorporar los muy amplios cambios y agregados, la obra ha tenido que ser totalmente reordenada. Puede considerarse una obra esencialmente nueva, en la cual se han mantenido las características fundamentales que tenía la de la primera edición: el fin principal ha sido ofrecer, dentro de lo que permite un volumen de tamaño mediano, el panorama actual de la química analítica cuantitativa, inorgánica. No ha sido tarea fácil elegir, controlar y ordenar, convenientemente, la

[1] En esta edición en castellano, va dividido en dos tomos, en la forma que se indica en *Algunas palabras al lector*. (N. del T.)

extensa bibliografía que hay sobre la materia; el autor cree que ha dado, por lo menos, una discreta información de los temas de importancia para el estudiante en el período de aprendizaje de química analítica. La bibliografía que figura al final de cada capítulo facilitará al lector la obtención de mayor información. De haberse incluído citas bibliográficas en el texto, hubiera aumentado considerablemente el tamaño y el precio del libro. Por otra parte, el volumen es suficientemente grande como libro de texto, y la simple inclusión de las bibliografías satisfará, en forma eficaz, las necesidades de ampliaciones sobre ciertos temas.

El texto ha sido cuidadosamente revisado y se han tenido muy en cuenta los comentarios, críticas y sugestiones de profesores y profesionales de todo el mundo. Las principales modificaciones introducidas en la segunda edición son las siguientes:

Capítulo I (*Bases teóricas de la química analítica cuantitativa*):

a) algunas secciones (por ejemplo, determinación de *p*H, detalles experimentales de las titulaciones potenciométricas, métodos polarográficos, etc.) se han suprimido, y ahora se incluyen, ampliadas, como capítulos independientes;

b) se da una breve información sobre fotometría de llama y espectrografía de emisión;

c) la tabla XVIII (referente a las formas en que se precipitan y se pesan elementos y radicales en análisis gravimétrico) ha sido revisada y puede considerarse un resumen del análisis gravimétrico moderno.

ch) la sección I, 62 (relativa a reactivos orgánicos) ha sido totalmente revisada;

d) se ha agregado una nueva sección (la I, 71) sobre la teoría de las separaciones electrolíticas de metales de potencial catódico regulado, y también una breve información de electrólisis interna (I, 72).

Capítulo II (*Técnica del análisis cuantitativo, inorgánico*):

a) la sección II, 9 (*Otros tipos de balanzas*) ha sido considerablemente ampliada;

b) en la sección II, 100, se incluye el método de la mezcla de resinas para la preparación de agua pura;

c) se han revisado las tablas de tolerancias del material volumétrico, para que concuerden con lo establecido en *Tests on Volumetric Glassware*, publicado por *Metrology Division of the National Physical Laboratory*, en enero de 1946;

ch) la sección II, 33 (*Crisoles con placas porosas permanentes*) ha sido revisada y ampliada;

d) se ha introducido una nueva sección (la II, 39: *Reducciones con metales*) que trata de la preparación y el empleo de reductores de cadmio y de plata, y también de espirales de cinc amalgamado.

Capítulo III (*Análisis volumétrico*):

a) el empleo de ferrocianuro de potasio anhidro en la valoración de soluciones de permanganato de potasio (secciones III, 46, y III, 48, técnica *D*);

b) la determinación de manganeso en acero por el método del persulfato-arsenito (sección III, 61, *B*);

c) las secciones que tratan sobre oxidaciones con sulfato cérico han sido notablemente modificadas; se dan nuevas técnicas para la preparación de soluciones de sulfato cérico (sección III, 74), para la determinación del cobre (sección III, 79) y para la determinación del molibdeno (III, 80);

ch) las secciones III, 97, referentes a las reducciones con sales vanadosas (basadas en el trabajo de C. M. Ellis, efectuado en el laboratorio del autor) y III, 98, sobre reducciones con sales cromosas, han sido totalmente escritas de nuevo;

d) se da una información de la preparación y empleos del indicador almidón-glicolato de sodio (III, 100); del uso del tiosulfato de sodio anhidro, como patrón primario (III, 101, y III, 104, c); del empleo de indicadores irreversibles en las titulaciones con yodato de potasio (secciones II, 122, y III, 125) y la determinación del hierro mediante la solución valorada de yodato de potasio III, 133);

e) en otras determinaciones volumétricas se incluyen:

a) ortofosfato (III, 146);

b) dureza del agua con etilendiamino tetraacetato diácido disódico (III, 148);

c) hierro férrico por titulación con solución valorada de perclorato mercurioso (III, 152);

ch) circonio (III, 153);

d) sílice (III, 154);

e) calcio por el método de la hidrólisis de la urea (III, 155), y

f) fluoruro por titulación valorada de nitrato de torio (III, 156).

Capítulo IV (*Análisis gravimétrico*):

Las nuevas determinaciones son demasiadas para poder enunciarlas en una lista, pero, por vía de ejemplo, se mencionarán las siguientes:

a) sulfato como sulfato de bario, empleando agar-agar como coagulante (IV, 6):

b) bismuto como ortofosfato de bismuto (IV, 17, E);

c) aluminio precipitado como benzoato básico y calcinado a óxido (IV, 20);

ch) hierro férrico como oxinato (IV, 31, *C*);

d) níquel con diciandiamidina (IV, 32, *D*);

e) cobalto como complejo de α-nitroso-β-naftol, y pesándolo como sulfato de cobalto o como cobalto metálico (IV, 33 *A*), y

f) torio como yodato de torio (IV, 38, *C*).

Las secciones IV, 77-86 (*Determinaciones electrolíticas*) han sido cuidadosamente revisadas. Las secciones IV, 87-89, tratan acerca de la electrogravimetría de potencial catódico regulado e incluso se dan en ellas todos los detalles para construir un aparato con regulación automática del potencial catódico. Amplias modificaciones presenta la sección IV, 96 (*Análisis del acero*).

Capítulo V (*Colorimetría, Espectrofotometría, Turbidimetría y Nefelometría. Fluorimetría*).

Este capítulo ha sido ampliado con la descripción de los aparatos más modernos y además se han agregado algunas determinaciones nuevas.

Son nuevos los capítulos VI (*Titulaciones potenciométricas*); VII, (*Titulaciones conductimétricas*); VIII (*Polarografía*); y IX (*Titulaciones amperimétricas*). En particular, es de mencionar que en el capítulo VIII se dan, en forma detallada, las instrucciones para la construcción de un polarógrafo.

El capítulo IX (*Análisis de gases*) ha permanecido sin modificaciones.

Una obra de química analítica no puede considerarse completa si no trata del microanálisis. Por ello, se ha agregado el capítulo XI (*Microgravimetría y Microvolumetría*) que pretende ser una útil introducción en este importante tema.

Al autor le resulta casi imposible testimoniar su gratitud a todos los que directa e indirectamente han contribuido a la realización de esta obra. Varias entidades comerciales han colaborado con la aportación de esquemas, memorias descriptivas e informaciones especiales de instrumentos y aparatos. (En las

secciones respectivas se mencionan los nombres de esas entidades). El autor da las gracias a los numerosos estudiantes y al personal (tanto del laboratorio como del aula) del departamento de Química del *Woolwich Polytechnic*, que han hecho posible, fácil y grato todo lo relacionado con el trabajo experimental.

Mención especial merecen:

H. E. Akerman y D. G. H. Ballard, por su trabajo con el sulfato de diciandiamidina, como reactivo para níquel; C. M. Ellis, *B. Sc.*, por el ensayo y desarrollo de muchas de las determinaciones, mediante métodos instrumentales de análisis (titulaciones potenciométricas, polarografía y titulaciones amperométricas) y también por las experiencias con soluciones de sulfato vanadoso; J. Leicester, *M. Sc.*, *F. R. I. C.*, por ensayar muchos de los nuevos métodos y de algunos volumétricos; J. Palmer y C. Wadsworth, por la construcción del polarógrafo y del aparato de electrólisis de potencial catódico regulado; J. Palmer y J. Watling, por la preparación de muchos esquemas nuevos; C. M. Ellis, J. Leicester y Dr. G. H. Jeffery, por la lectura de todas las galeradas y por sus numerosas y útiles sugestiones; y el Dr. C. H. Jeffery, *F. R. I. C.*, cuyos consejos y atinadas indicaciones en detalles sobre la redacción de distintos temas han permitido eliminar muchas expresiones dudosas y ambiguas.

Debo agradecer también muy especialmente al Dr. A. Claassen, de Eindhoven, Holanda (que me ha beneficiado con su amplia experiencia) sus numerosas sugestiones sobre nuevos métodos que él mismo ha experimentado.

El autor apreciará las críticas que tiendan a mejorar esta obra, y también la indicación de los errores que hayan podido deslizarse en ella.

ARTHUR I. VOGEL.

Woolwich Polytechnic, Londres.

Enero, 1951.

CAPÍTULO I

BASES TEÓRICAS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA

I, 1. Disociación electrolítica. — Un curso de Química Analítica Cuantitativa no puede iniciarse sin entrar a considerar los conocimientos teóricos que permitan una interpretación científica de las diversas reacciones y operaciones que se emplean en los métodos analíticos. Como la mayoría de las reacciones de la Química Analítica se efectúan en solución acuosa, se considera necesario comenzar por el estudio de los equilibrios químicos en solución acuosa *.

Ionización de ácidos y de bases en solución. — Un ácido es una sustancia que al disolverse en agua se disocia, dando como únicos iones positivos, los de hidrógeno, H^+:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$

Sin embargo, en solución acuosa, no se encuentran iones hidrógeno, H^+, en estado libre, o protones, porque el ion hidrógeno, combinado con el agua da el *ion hidroxonio*, que es un protón hidratado. Las ecuaciones anteriores son, por esto, más exactamente expresadas por:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

La ionización es atribuída a la gran estabilidad del ion hidroxonio, H_3O^+, que se forma por combinación del ion hidrógeno libre, H^+, con el agua. Los ácidos clorhídrico y nítrico se disocian casi totalmente en solución acuosa, de acuerdo con las ecuaciones anteriores; esto se comprueba fácilmente determinando el punto de congelación, o bien por otros métodos.

Los *ácidos polibásicos* se ionizan por etapas. En el ácido sulfúrico, la ionización del primer hidrógeno es casi total:

* Se supone que el lector está familiarizado con los conceptos fundamentales de la teoría elemental de la disociación electrolítica.

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

El segundo átomo de hidrógeno se ioniza sólo parcialmente, salvo que la solución sea muy diluída.

$$H_2SO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{--}$$

El ácido fosfórico también se ioniza por etapas *:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HPO_4^{--} + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$PO_4^{---} + H^+$$

Las ecuaciones parciales son.

$$H_2PO_4 \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$$
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$
$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$$

y teniendo en cuenta la formación de hidroxonio:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$
$$HPO_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{--}$$
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{---}$$

Las etapas sucesivas de ionización se denominan respectivamente: ionización primaria, secundaria y terciaria, que, como ya se ha dicho, no son del mismo grado. La ionización primaria es siempre de mayor grado que la secundaria, y la secundaria mucho mayor que la terciaria.

Los ácidos del tipo del acético, $H.C_2H_3O_2$, en solución acuosa dan un descenso casi normal del punto de congelación; la disociación es, en consecuencia, pequeña. Hay ácidos que, en solución acuosa, están casi totalmente ionizados, y otros que lo están escasamente. Los primeros se llaman *ácidos fuertes* (clorhídrico, bromhídrico, yohídrico, nítrico, perclórico y el sulfúrico en su ionización primaria) y a los últimos se los denomina *ácidos débiles* (nitroso, acético, carbónico, bórico, fosforoso, fosfórico, cianhídrico y sulfuro de hidrógeno). Sin embargo, no existe una separación definida entre ambas clases. Los métodos para determinar la *fuerza* relativa de los ácidos, se describen en la sección I, 4.

Una *base* es una sustancia que al disolverse en agua, se disocia dando iones oxhidrilo, OH^-, como únicos iones negativos. Los hidróxidos de sodio, potasio, y de los metales alcalinotérreos, están casi totalmente disociados en solución acuosa; son *bases fuertes*:

$$Na\,OH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$
$$Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{++} + 2\,OH^-$$

* En esta forma se representan los distintos equilibrios entre H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--}, PO^{---}_4 y H^+. (*N. del T.*).

El hidróxido de amonio es una base débil, sus soluciones acuosas poseen una concentración pequeña de iones oxhidrilo:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Teorías modernas de los ácidos y bases. — Si bien los párrafos precedentes satisfacen las necesidades corrientes de la Química Analítica Cuantitativa, se mencionarán además, brevemente, teorías más generales, aplicables a soluciones acuosas *. Una definición más general, debida a G. N. Lewis, establece que un ácido es un *aceptor* de un par de electrones, y una base es un *dador* de un par de electrones. Lowry y Brönsted dan una definición más práctica: *un ácido es un dador de protones y una base un aceptor de protones.* Lo que se representa por:

$$\text{Ácido} \rightleftharpoons \text{Protón} + \text{Base conjugada}$$

i. e., un ácido forma siempre un sistema con la base conjugada. Los ácidos pueden ser moléculas neutras, iones positivos o iones negativos:

$$\begin{array}{lcl}
\textit{Ácidos} & & \textit{Base} \\
CH_3COOH & \rightleftharpoons H^+ + & CH_3COO^- \\
HCl & \rightleftharpoons H^+ + & Cl^- \\
NH_4^+ & \rightleftharpoons H^+ + & NH_3 \\
H_2PO_4^- & \rightleftharpoons H^+ + & HPO_4^{--} \\
Al(H_2O)_6^{+++} & \rightleftharpoons H^+ + & Al(H_2O)_5OH^{++} \\
H_3O^+ & \rightleftharpoons H^+ + & H_2O \\
H_2O & \rightleftharpoons H^+ + & OH^-
\end{array}$$

Debe notarse la dualidad en los sistemas ácidos-bases, en los que cada ácido tiene una base conjugada. La reacción ácido-base de un ácido A_1, de un sistema, con una base B_2, de otro sistema, se puede representar por:

$$\begin{array}{l}
\text{Ácido}_1\ (A_1) \rightleftharpoons \text{Base}_1\ (B_1) + \text{Protón} \\
\text{Ácido}_2\ (A_2) \rightleftharpoons \text{Base}_2\ (B_2) + \text{Protón}
\end{array}$$

o bien así:

$$\begin{array}{rcl}
A_1 + B_2 & \rightleftharpoons & A_2 + B_1 \\
HCl + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + Cl^- \\
NH_4^+ + CH_3COO^- & \rightleftharpoons & CH_3COOH + NH_3
\end{array}$$

Sales. — La estructura de numerosas sales, al estado sólido, ha sido investigada mediante los Rayos X y también por otros métodos,habiéndose establecido que están constituídas por átomos o grupos de átomos, con carga eléctrica (iones), que forman un reticulado cristalino. Cuando las sales se disuelven en un solvente de constante dieléctrica elevada, como el agua, o cuando se las calienta hasta su fusión, las fuerzas que man-

---

* Para una exposición más detallada, puede consultarse, por ejemplo, W. F. LUDER y S. ZUFFANI, *Electronic Theory of Acids and Bases*, J. WILEY, Chapman and Hall, 1946.

(Hay traducción castellana, editada en Buenos Aires por Librería y Editorial Alsina.) (*N. del T.*)

tenían la estructura cristalina se debilitan y la sustancia se disocia en las partículas con carga eléctrica, o iones, preexistentes, y las soluciones resultantes son buenas conductoras de la electricidad. La disociación total de las sales, en solución acuosa —de acuerdo con la teoría moderna—, es casi universalmente aceptada. Sin embargo, hay algunas excepciones, que en ciertos casos han sido confirmadas mediante determinaciones con Rayos X. Son sales escasamente ionizadas *(electrólitos débiles)*: el acetato de plomo y los cianuros, tiocionatos y halogenuros de mercurio y de cadmio.

Las bases teóricas de la ionización total se deben a: DEBYE, HÜCKEL y ONSAGER, con cuya teoría se puede explicar el aumento de la conductancia equivalente, al disminuir la concentración, para concentraciones hasta 0,002 *M* *.

Debe tenerse presente que la ionización total de los electrólitos fuertes, no implica que las *concentraciones efectivas* de los iones sean iguales a las concentraciones analíticas, pues, de ser así, tendrían que concordar los valores de las propiedades osmóticas de las soluciones, con los calculados en función de las concentraciones analíticas. Las propiedades osmóticas de las soluciones son funciones de las *actividades* de los iones, las que, además de las respectivas concentraciones, dependen de las fuerzas eléctricas interiónicas. Mediante la teoría de DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER, se han deducido expresiones que permiten calcular la *actividad* y otras magnitudes relacionadas con ella, aplicables a las soluciones diluídas **.

I, 2. Ley de acción de masa. — En 1867, GULDBERG y WAAGE establecieron claramente la *ley de acción de masa*, denominada, también, ley del equilibrio químico: *la velocidad de una reacción química, es proporcional al producto de las masas activas de las sustancias reaccionantes.*

Actualmente, se entiende por "masa activa" a la concentración molar, es decir moléculas gramo, o *moles*, por litro. Aplicando la Ley de acción de masa a sistemas homogéneos, es decir, a sistemas en que todas las moléculas reaccionantes se encuentran en la misma fase, por ejemplo, en solución, se puede deducir, para una reacción reversible, una expresión matemática que vincula las concentraciones de las sustancias reaccionantes y las de los productos de la reacción en el equilibrio.

* Para un estudio más detallado, se deben consultar obras de físico-química; un breve resumen figura en *Text Book of Qualitative Chemical Analysis* (3ª Ed. 1945)***.

** El concepto de la actividad se tratará más adelante, en la Sección I, 5.

*** A. I. VOGEL, *Química Analítica Cualitativa.* Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1953. *(N. del T.)*

En el caso de la reacción reversible

$$A + B \rightleftharpoons C + D.$$

Para cada temperatura, la velocidad con que reaccionan A y B es proporcional al producto de sus concentraciones, o sea

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$

donde k_1 es una constante denominada *coeficiente de velocidad,* y los corchetes representan las concentraciones molares de las sustancias. Análogamente, la velocidad de la reacción inversa está dada por

$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

En el equilibrio, las velocidades de ambas reacciones, la directa y la inversa, son iguales —es un equilibrio dinámico y no estático—; por eso $v_1 = v_2$,

o bien

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

de donde

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

K es la *constante de equilibrio* de la reacción, a una temperatura dada.

Se puede generalizar la expresión para una reacción reversible representada por:

$$p_1A_1 + p_2A_2 + p_3A_3 + \ldots + p_nA_n \rightleftharpoons q_1B_1 + q_2B_2 + q_3B_3 + \ldots + q_nB_n$$

donde p_1, p_2, $p_3 \ldots$, p_n, y q_1, q_2, $q_3 \ldots$, q_n, son los números de moléculas de las sustancias de la reacción, correspondientes a la ecuación que representa dicha reacción.

En el equilibrio, se tiene

$$\frac{[B_1]^{q_1} \times [B_2]^{q_2} \times [B_3]^{q_3} \times \ldots \times [B_n]^{q_n}}{[A_1]^{p_1} \times [A_2]^{p_2} \times [A_3]^{p_3} \times \ldots \times [A_n]^{p_n}} = K$$

Esta expresión establece que, cuando una reacción reversible alcanza el equilibrio, para cada temperatura es constante el cociente obtenido entre el producto de las concentraciones moleculares de los productos de la reacción (las sustancias que figuran en la derecha de la ecuación) y el producto de las concentraciones moleculares de las sustancias reaccionantes (las de la izquierda de la ecuación), estando cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas con que la sustancia figura en la ecuación.

Debe tenerse presente, que la velocidad con que una reacción tiende al equilibrio, no depende de la constante de equilibrio. La velocidad de una reacción aumenta rápidamente con

la temperatura y es modificada por la presencia de ciertas sustancias.

Las sustancias que aumentan la velocidad de la reacción se denominan *catalizadores positivos* y las que la disminuyen, *catalizadores negativos*.

I, 3. Aplicación de la Ley de acción de masa al equilibrio de electrólitos en solución. — Electrólitos débiles (o escasamente disociados), tales como el ácido acético y el hidróxido de amonio, experimentan una disociación reversible cuando se disuelven en agua. Mediante la Ley de acción de masa se puede estudiar el equilibrio entre las moléculas no disociadas y los iones de dichos electrólitos. Pero no se puede aplicar la ley a electrólitos fuertes, tales como las sales, puesto que la disociación es total o prácticamente total.

En una solución diluída de ácido acético el equilibrio es

$$H.C_2H_3O_2 \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^- \ *$$

Aplicando la ley de acción de masa, se tiene:

$$\frac{[C_2H_3O_2^-] \times [H^+]}{[H . C_2H_3O_2} = K.$$

K es la *constante de ionización* o *constante de disociación*, para una cierta temperatura. En el caso de ácidos y de bases, se la denomina, también, *constante de afinidad*.

Si una molécula gramo de un electrólito se disuelve en agua y se obtienen V litros de solución ($V = 1/c$, donde c es la concentración molar), y si α es el grado de disociación, en el equilibrio, había electrólito no disociado de $(1 - \alpha)$ molécula gramo, y de cada uno de los iones α iones gramo.

La concentración (en moléculas gramo por litro) del ácido acético no disociado será $(1 - \alpha)/V$, y las concentraciones de cada uno de los iones α/V. Substituyendo en la expresión anterior se obtiene

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = K,$$

siendo $V = \dfrac{1}{c}$

$$\frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = K$$

Esta expresión se denomina *Ley de dilución de Ostwald.*

* En forma rigurosa debería escribirse

$$H.C_2H_3O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

pues, en solución acuosa, no existen protones libres (H^+). Sin embargo, se emplea la forma clásica, por su simplicidad.

El cumplimiento de esta "ley" se ilustra mediante la concordancia de los valores de K del ácido acético a 25°C, a distintas concentraciones, que figuran en la tabla I·

TABLA I. CONDUCTANCIA EQUIVALENTE Y CONSTANTE DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO A 25°C

Conc. $\times 10^4$	λ_c	α	$K \times 10^5$
1,873	102,5	0,264	$1{,}78 \times 10^{-5}$
5,160	65,95	0,170	$1{,}76 \times 10^{-5}$
9,400	50,60	0,130	$1{,}83 \times 10^{-5}$
24,78	31,94	0,080	$1{,}82 \times 10^{-5}$
38,86	25,78	0,066	$1{,}83 \times 10^{-5}$
56,74	21,48	0,055	$1{,}84 \times 10^{-5}$
68,71	19,58	0,050	$1{,}84 \times 10^{-5}$
92,16	16,99	0,044	$1{,}84 \times 10^{-5}$
112,2	15,41	0,040	$1{,}84 \times 10^{-5}$
0	388,6	—	—

El valor promedio clásico de la constante de disociación de Ostwald, del ácido acético a 25°C es $1{,}82 \times 10^{-5}$. Para otros electrólitos débiles se obtienen resultados similares, aunque entre los valores individuales de las constantes de disociación, en ciertos casos, las diferencias pueden ser mayores.

I, 4. Fuerza de ácidos y de bases. — Ya ha quedado establecido (Secc. I, 1) que las propiedades comunes de los ácidos son las propiedades del ion hidrógeno, H^+ (o más correctamente, del ion hidroxonio, H_3O^+). Para una concentración total dada, de un ácido, la concentración de los iones hidrógeno dependerá del grado de disociación α. La fuerza de un ácido dependerá, pues, del valor de α a una concentración dada. La constante de disociación a una relación entre α y la concentración, y representa, correlativamente, una medida de la fuerza del ácido o una medida de su mayor o menor facilidad para disociarse.

Correlativamente, las propiedades de las bases dependen del ion oxhidrilo, y la constante de ionización es una medida de la fuerza de la base. Para los electrólitos débiles o escasamente disociados, la expresión se reduce a

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = K$$

$$\alpha^2 = KV \quad \text{ó} \quad \alpha = \sqrt{KV},$$

ya que α puede desestimarse con respecto a uno. En conse-

cuencia, para dos ácidos o bases, a cualquier dilución dada, V (en litros), se tiene

$$\alpha_1 = \sqrt{K_1 V} \quad \text{y} \quad \alpha_2 = \sqrt{K_2 V}$$

de donde

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_2}}$$

Es decir, que para *dos electrólitos débiles o escasamente disociados, a diluciones iguales, los grados de disociación son porcionales a las raíces cuadradas de sus constantes de ionización.* Algunos valores de las constantes de disociación a 25°C de ácidos y de bases débiles figuran en la tabla II·

I, 5. Actividad y factor de actividad. — En la deducción de la Ley de acción de masa, se admitió que las concentraciones efectivas o masas activas de los componentes, podían ser expresadas por las concentraciones molares. Para la termodinámica moderna, esto no es rigurosamente exacto. Entonces, para un electrólito binario, se tiene:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$\frac{a_{A^+} \times a_{B^-}}{a_{AB}} = K_a$$

donde a_{A^+}, a_{B^-} y a_{AB} representan las actividades de A^+, B^- y AB respectivamente, y K_a es la *constante de disociación verdadera* o *termodinámica.* El concepto de *actividad,* una magnitud termodinámica, se debe a G. N. LEWIS. Esta magnitud relaciona la concentración con un factor, llamado *factor de actividad:*

actividad = concentración × factor de actividad

Así, para cualquier concentración molar

$$a_{A^+} = f_{A^+} \cdot [A^+]\,,\ a_{B^-} = f_{B^-} \cdot [B]^-\,, a_{AB} = f \quad \cdot [AB]$$

donde f representa factores de actividad y los corchetes las concentraciones molares. Substituyendo en la expresión anterior, resulta:

$$\frac{f_{A^+} \cdot [A^+] \times f_{B^-} \cdot [B^-]}{f_{AB} \cdot [AB]} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \times \frac{\alpha_{AB} = f \cdot [AB]}{f_{AB}} = K_a$$

Esta es la expresión rigurosa y correcta de la Ley de acción de masa, aplicada a los electrólitos débiles.

El factor de actividad varía con la concentración. Para los iones, varía con la valencia y es el mismo para todas las soluciones diluídas que tienen la misma *fuerza iónica,* que es una

medida del campo eléctrico existente en la solución. El término *fuerza iónica*, que se representa por el símbolo μ, se debe a LEWIS y RANDALL (1921) y se lo define como la mitad de la *sumatoria* de los productos de la concentración de cada ion por el cuadrado de su valencia, o sea

$$\mu = \tfrac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2,$$

donde c_i es la concentración molar y z_i la valencia del ion. Un ejemplo aclara mejor este concepto: en una solución 0,1 molar de HNO_3 que contiene $Ba(NO_3)_2$ en una concentración de 0,2 molar, el HNO_3 se disocia dando:

$$[H^+] = 0{,}1\ M \quad y \quad [NO_3^-] = 0{,}1\ M$$

el $Ba(NO_3)_2$ se disocia dando

$$[Ba^{++}] = 0{,}2\ M \quad y \quad [NO_3^-] = 2 \times 0{,}2 = 0{,}4\ M$$

Luego, en la solución, las concentraciones de H^+, NO_3^- y Ba^{++}, son

$$[H^+] = 0{,}1\ M$$
$$[NO_3^-] = 0{,}1 + 0{,}4 = 0{,}5\ M$$
$$[Ba^{++}] = 0{,}2\ M$$

Sustituyendo en la expresión,

$$\mu = 0{,}5\ \Sigma c_i z_i^2$$

se tiene

$$\mu = 0{,}5\ \{0{,}1\ (\text{del } H^+) + 0{,}5\ (\text{del } NO_3^-) + 0{,}2 \times 2^2\ (\text{del } Ba^{++})\} = 0{,}5\ (0{,}1 + 0{,}5 + 0{,}2 \times 4) = 0{,}5 \times 1{,}4 = 0{,}7$$

El factor de actividad, en función de la fuerza iónica de la solución, será tratado en la Sec. I, 10. En general, es difícil determinar experimentalmente los factores de actividad, en particular, en soluciones concentradas y en mezclas de iones de varias valencias.

El factor de actividad de moléculas sin disociar es aproximadamente igual a uno. Para electrólitos débiles, cuando la concentración es baja y, por tanto, la fuerza iónica, pequeña, al tomar los factores de actividad de los iones, f_{A+} y f_{B-}, iguales a uno, se comete un error pequeño ($< 1{,}5\ \%$). Por eso, para electrólitos débiles, la expresión de la constante de equilibrio verdadera, o termodinámica, se reduce a:

$$K = \frac{[A^+] \times [B^-]}{[AB]}$$

TABLA II. CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS Y DE BASES DÉBILES A 25° C

Ácido	*Fórmula*	K_a	$pK_a = -\log K_a$
Acético	$H.C_2H_3O_2$	$1,82 \times 10^{-5}$	4,75
Benzoico	$H.C_7H_5O_2$	$1,76 \times 10^{-5}$ †	4,75
Cianhídrico	$H.CN$	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
o. Clorobenzoico	$H.C_7H_4O_2Cl$	$1,20 \times 10^{-3}$ †	2,92
Fenilacético	$H.C_8H_7O_2$	$4,88 \times 10^{-5}$ †	4,31
Fórmico	$H.CHO_2$	$1,77 \times 10^{-4}$ †	3,75
Furoico *	$H.C_5H_3O_3$	$6,78 \times 10^{-5}$ †	4,17
o. Nitrobenzoico	$H.C_7H_4O_2.NO_2$	$6,00 \times 10^{-4}$ †	3,22
Nitroso	$H.NO_2$	$4,6 \times 10^{-4}$	3,33
Adípico	$H_2.C_6H_8O_4$	K_1 $3,72 \times 10^{-5}$ †	4,43
Bórico	$H.H_2BO_3$	K_1 $5,80 \times 10^{-10}$ †	9,24
Carbónico	$H_2.CO_3$	K_1 $4,31 \times 10^{-7}$ †	6,37
		K_2 $5,61 \times 10^{-11}$	10,25
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	K_1 $9,20 \times 10^{-4}$ †	3,04
		K_2 $2,69 \times 10^{-5}$ †	4,57
		K_3 $1,34 \times 10^{-6}$ †	5,87
Fosfórico	$H_3.PO_4$	K_1 $7,52 \times 10^{-3}$ †	2,12
		K_2 $6,23 \times 10^{-8}$ †	7,21
		K_3 $5,0 \times 10^{-13}$ †	12,30
Ftálico	$H_2.C_8H_4O_4$	K_1 $1,2 \times 10^{-3}$	2,92
		K_2 $8,0 \times 10^{-6}$	5,10
Malónico	$H_2.C_3H_2O_4$	K^1 $1,40 \times 10^{-3}$ †	2,85
		K_2 $2,20 \times 10^{-6}$ †	5,66
Oxálico	$H_2.C_2O_4$	K_1 $5,9 \times 10^{-2}$ †	1,23
		K_2 $6,4 \times 10^{-5}$ †	4,19
Succínico	$H_2.C_4H_4O_4$	K_1 $6,63 \times 10^{-5}$ †	4,18
		K_2 $2,54 \times 10^{-6}$ †	5,60
Sulfúrico	$H_2.SO_4$	K_2 $1,15 \times 10^{-2}$ †	1,94
Sulfuroso	$H_2.SO_3$	K_1 $1,7 \times 10^{-2}$	1,77
		K_2 $1,7 \times 10^{-6}$	5,30
d. Tartárico	$H_2.C_4H_4O_6$	K_1 $1,04 \times 10^{-3}$ †	2,98
		K^2 $4,55 \times 10^{-5}$ †	4,34
Sulfuro de hidrógeno	$H_2.S$	K_1 $9,1 \times 10^{-8}$	7,04
		K_2 $1,2 \times 10^{-15}$	14,92

Base	*Fórmula*	K_b	$pK_b = -\log K_b$
Anilina	$C_6H_5NH_2$ **	$4,0 \times 10^{-10}$	9,40
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$ **	$5,20 \times 10^{-4}$ †	3,28
Hidróxido de amonio	NH_4OH	$1,79 \times 10^{-5}$	4,75
		$1,79 \times 10^{-5}$ †	4,75
Etilamina	$C_2H_5NH_2$ **	$4,6 \times 10^{-4}$	3,34
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2$	K_2 $2,3 \times 10^{-1}$ †	0,64
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	K_2 $3,1 \times 10^{-2}$ †	1,51
Metilamina	CH_3NH_2 **	$4,38 \times 10^{-4}$ †	3,36
Piperidina	$C_5H_{11}N$ **	$1,3 \times 10^{-3}$	2,88
Quinolina	C_9H_7N **	$6,0 \times 10^{-10}$	9,22
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$ **	$5,45 \times 10^{-4}$ †	3,26

* Ácido furoico, piromúcico ó 2.furan-carboxílico $C_4H_3O.COOH$. — *(N. del T.)*

Las constantes que se obtienen mediante el empleo de concentraciones tienen una aproximación de 2-6 %. Tales valores son suficientemente exactos para emplearlos en el análisis cuantitativo. Sin embargo, pueden obtenerse mediante métodos especiales, valores más exactos de las constantes de disociación de electrólitos débiles; su estudio no corresponde a este libro.

Se admite que los electrólitos fuertes están totalmente disociados y en soluciones diluídas no es necesario tener en cuenta los factores de actividad.

I, 6. Ionización de ácidos polibásicos. — Cuando un ácido polibásico se disuelve en agua, los átomos de hidrógeno se ionizan en diferente grado. La ionización primaria y secundaria de un *ácido dibásico*, H_2A, se puede representar por las ecuaciones:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad (1)$$
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^{--}$$

Si el ácido dibásico es un electrólito débil, se puede aplicar la ley de acción de masa y se obtienen las expresiones siguientes:

$$\frac{[H^+] \times [HA^-]}{[H_2A]} = K_1 \qquad (1') \; (1')$$

$$\frac{[H^+] \times [A^{--}]}{[HA^-]} = K_2 \qquad (2')$$

K_1 y K_2 se denominan respectivamente *constantes de disociación primaria y secundaria*. Cada etapa del proceso de disociación tiene su constante de ionización, y el valor de esas constantes permite conocer la extensión que cada ionización alcanza para cada concentración. Cuanto mayor es el valor de K_1 respecto de K_2, tanto menor será la disociación secundaria y tanto mayor será la dilución necesaria para que la disociación secundaria llegue a ser apreciable. Por esto, es posible que un ácido dibásico (o polibásico) pueda comportarse, con respecto a su disociación, como un ácido monobásico, lo que es frecuente para muchos ácidos polibásicos (ver Tabla II).

Un *ácido tribásico* (H_3A) (por ejemplo, ácido orto fosfórico), en igual forma tendrá tres constantes de disociación, K_1, K_2 y K_3, que se pueden calcular de modo análogo:

$$HA^{--} \rightleftharpoons H^+ + H_2A^- \qquad (3)$$

** Estos compuestos son del tipo amonio, por ejemplo la metilamina en solución acuosa es, en realidad, el hidróxido de metil amonio:

$$(CH_3NH_3)\ OH \rightleftharpoons (CH_3NH_3)^+ + OH^-$$

† Estos valores corresponden a las constantes de disociación verdaderas o termodinámicas (ver Sección I, 5).

$$H_2A^- \rightleftharpoons H^+ + HA^{--} \qquad (4)$$

$$HA^{--} \rightleftharpoons H^+ + A^{---} \qquad (5)$$

Se puede aplicar ahora la teoría de los equilibrios iónicos, en solución, a ejemplos reales de la Química Analítica.

Ejemplo 1. Calcular las concentraciones de HS^- y S^{--} en una solución saturada de sulfuro de hidrógeno.

Una solución acuosa saturada de sulfuro de hidrógeno a 25°C y a la presión atmosférica, es aproximadamente 0,1 molar *. Las constantes de disociación primaria y secundaria son $9{,}1 \times 10^{-8}$ y $1{,}2 \times 10^{-15}$, respectivamente.

$$K_1 = \frac{[H^+] \times [HS^-]}{[H_2S]} = 9{,}1 \times 10^{-8} \qquad (I)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [S^{--}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \times 10^{-15} \qquad (II)$$

El valor de K_2, mucho más pequeño que el de K_1, explica por qué la disociación secundaria, y en consecuencia $[S^{--}]$, es extremadamente pequeña. En consecuencia, la ionización primaria es la única importante, y $[H^+]$ y $[HS^-]$ son prácticamente iguales Sustituyendo en la expresión (I):

$$[H^+] = [HS^-] \quad y \quad [H_2S] = 0{,}1$$

se obtiene:

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{9{,}1 \times 10^{-8} \times 0{,}1} = 9{,}5 \times 10^{-5}$$

En el equilibrio, ambas expresiones (I) y (II) deben ser satisfechas simultáneamente. Substituyendo $[H^+]$ y $[HS^-]$ por sus valores en la expresión (II) se obtiene:

$$9{,}5 \times 10^{-5} \times [S^{--}] = 1{,}2 \times 10^{-15} \times 9{,}5 \times 10^{-5}$$
$$[S^{--}] = 1{,}2 \times 10^{-15}$$

que es el valor de K_2, pues $[H^+] = [HS^-]$.

Si se multiplica la expresión (I) por la (II) y se despeja $[S^{--}]$, se tiene:

$$[S^{--}] = \frac{1{,}1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

Es decir, *la concentración del ion sulfuro es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración del ion hidrógeno,* es decir, si se duplica $[H^+]$por la adición de un ácido fuerte, la $[S^{--}]$ se reducirá a $(1/2)^2$, o sea, a un cuarto de su valor inicial.

---

* En realidad, la concentración es menor que 0,1 M; pero se toma este valor para facilitar los cálculos del ejemplo.

I, 7. Efecto del ion común. — La concentración de un ion determinado, en una reacción iónica, se puede aumentar por el agregado de un compuesto que da ese ion, por disociación. El ion considerado proviene, así, del compuesto ya en solución y del reactivo agregado, de aquí la denominación de *ion común.*

Se tratará el caso en que el compuesto sea un electrólito débil, de manera que se pueda aplicar la ley de acción de masa. El resultado es que hay una concentración mayor de este ion que la que tendría la solución del electrólito débil y, en consecuencia, se tienen nuevas concentraciones en el equilibrio. Más adelante se dan ejemplos sobre aplicaciones del efecto del ion común.

En general, se puede establecer que si la concentración total del ion común fuera sólo algo mayor que la que produciría el compuesto original solo, el efecto sería débil; pero si la concentración del ion común fuese mucho mayor (por ejemplo, lo que sucede por la adición de una sal totalmente disociada), el efecto sería muy grande y puede ser de una importancia práctica considerable. El efecto del ion común proporciona un método valioso para regular la ionización de un electrólito débil.

Ejemplo 2. Calcular la concentración de ion sulfuro en una solución 0,25 molar de ácido clorhídrico, saturada de sulfuro de hidrógeno.

Se ha elegido esta concentración, pues es a la que se precipitan los sulfuros del Grupo II, de cationes. Se admite que la concentración total del sulfuro de hidrógeno es aproximadamente la misma que en la solución acuosa, es decir, 0,1 M; la $[H^+]$ será igual a la del HCl, totalmente disociado, o sea, 0,25 M; pero la $[S^{--}]$ será menor que $1{,}2 \times 10^{-15}$.

Sustituyendo en las expresiones (I) y (II) (Sec. I, 6), se tiene:

$$[HS^-] = \frac{9{,}1 \times 10^{-8} \times [H_2S]}{[H^+]} = \frac{9{,}1 \times 10^{-8} \times 0{,}1}{0{,}25} = 3{,}6 \times 10^{-8}$$

$$[S^{--}] = \frac{1{,}2 \times 10^{-15} \times [HS^-]}{[H^+]} = \frac{1{,}2 \times 10^{-15} \times 3{,}6 \times 10^{-8}}{0{,}25} =$$

$$= 1{,}7 \times 10^{-22}$$

Así, al modificarse la acidez de $3{,}5 \times 10^{-5}$ M (la que posee una solución saturada de H_2S, en agua) a 0,25 M, la concentración de ion sulfuro disminuye de $1{,}2 \times 10^{-15}$ a $1{,}7 \times 10^{-22}$.

Ejemplo 3. ¿Cómo se modifica el grado de ionización del ácido acético cuando se le agrega 0,1 mol (8,20 g) de acetato de sodio anhidro a 1 litro de ácido acético 0,1 M?

La constante de disociación del ácido acético a 25°C es $1{,}82 \times 10^{-5}$. El grado de ionización α en una solución 0,1 M

($c = 0{,}1$) se puede calcular resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H.C_2H_3O_2]} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

En este caso es suficientemente aproximado no tomar en cuenta α en $(1 - \alpha)$, puesto que α es muy pequeño con respecto a 1.

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{k}{c}} = \sqrt{1{,}82 \times 10^{-4}} = 0{,}0135.$$

Para el ácido acético 0,1 M:

$[H^+] = 0{,}00135$, $[C_2H_3O_2^-] = 0{,}00135$ y $[H.C_2H_3O_2] = 0{,}0986$

Las concentraciones de iones acetato y sodio, debidas al agregado del acetato de sodio totalmente disociado, son:

$$[Na^+] = 0{,}1\ M, \text{ y } [C_2H_3O_2^-] = 0{,}1\ M$$

Los iones acetato, que provienen de la sal, hacen disminuir la ionización del ácido acético y, como consecuencia, la concentración del ion acetato que proviene de él, puesto que K es constante. Por lo que se puede tomar

$$[C_2H_3O_2^-] = 0{,}1.$$

Si α' es el nuevo grado de ionización

$$[H^+]\ \alpha' c = 0{,}1\ \alpha', \text{ y } [H.C_2H_3O_2] = (1 - \alpha')\ c \cong 0{,}1,$$

ya que α' es muy pequeño con respecto a 1.

Sustituyendo en la expresión de la constante de ionización, se tiene:

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H.C_2H_3O_2]} = \frac{0{,}1\ \alpha' \times 0{,}1}{0{,}1} = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

$$\alpha' = 1{,}8 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = \alpha' c = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

El agregado de 0,1 mol de acetato de sodio a una solución de ácido acético 0,1 M hace disminuír el grado de ionización, de 1,35 % a 0,018 %, y la concentración del ion de hidrógeno, de 0,00135 a 0,000018.

Ejemplo 4. ¿Cómo se modifica el grado de ionización del hidróxido de amonio, cuando se agrega 0,5 moles (26,75 g) de cloruro de amonio, a un litro de solución 0,1 molar? Constante de disociación del NH_4OH $K = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

En una solución de hidróxido de amonio 0,1 M:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \times 10^{-5}}{0{,}1}} = 0{,}013$$

Por esto,

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha\, c = 0{,}013 \times 0{,}1 = 0{,}0013$$
$$y \quad [NH_4OH] = (1 - \alpha)\, c = 0{,}0987$$

Sea α' el grado de ionización con el cloruro de amonio agregado. Entonces:

$$[OH^-] = \alpha'\, c = 0{,}1\, \alpha'$$
$$y \quad [NH_4OH] = (1 - \alpha')\, c \cong 0{,}1$$

pues α' es muy pequeño con respecto a 1.

El agregado del cloruro de amonio, totalmente ionizado, reduce la $[NH_4^+]$ que proviene de la base y aumenta $[NH_4OH]$, puesto que K debe permanecer constante. Si se toma, en forma aproximada, $[NH_4^+] = 0{,}5$.

Sustituyendo en la expresión de K, se tiene:

$$K = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{0{,}5 \times 0{,}1\, \alpha'}{0{,}1} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$
$$\alpha' = 36 \times 10^{-5} \quad y \quad [OH^-] = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

El agregado de medio mol de cloruro de amonio a 1 litro de una solución 0,1 molar de hidróxido de amonio hace disminuir el grado de disociación, de 1,35 % a 0,0036 %, y la concentración del ion oxhidrilo de 0,0013 a 0,0000036.

I, 8. Producto de solubilidad. — Experimentalmente se comprueba que para los electrólitos escasamente solubles (es decir, aquellos cuya solubilidad es menor que 0,01 moles por litro), el producto de las concentraciones molares de los iones es constante, para cada temperatura. Este producto S se denomina *producto de solubilidad.*

Para un electrólito binario:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$
$$S_{AB} = [A^+] \times [B^-]$$

En general, para un electrólito A_pB_q que se ioniza en pA^{n+} y qB^{m-} iones:

$$A_{pq} \rightleftharpoons pA^+ + pB^{m-}$$
$$S_{A_pB_q} = [A^{n+}]^p \times [B^{m-}]^q$$

La expresión del producto de solubilidad puede deducirse en la forma siguiente: Cuando se agita, en agua, un exceso de un electrólito escasamente soluble, por ejemplo, el cloruro de plata, éste se disuelve hasta obtenerse una solución saturada. En realidad existe el siguiente equilibrio:

$$AgCl \text{ (fse sólida)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

pues el cloruro de plata está totalmente ionizado en solución.

La velocidad de la reacción directa depende solamente de la temperatura, y para cada temperatura:

$$v_1 = k_1$$

donde k_1 es una constante. La velocidad de la reacción inversa, es proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes; por lo que, para cada temperatura:

$$v_2 = k_2 \times [Ag^+] \times [Cl^-]$$

donde k_2 es otra constante. En el equilibrio, las dos velocidades son iguales, es decir:

$$k_1 = k_2 \times [Ag^+] \times [Cl^-]$$

dad se considera un electrólito binario

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = \frac{k_1}{k_2} = S_{Ag\,Cl}$$

Una deducción más rigurosa del producto de solubilidad, se puede obtener del modo siguiente: para mayor simplicidad se considera un electrólito binario.

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- .$$

El electrólito se ioniza totalmente en solución diluída; por lo que no habrá moléculas sin ionizar. Se puede demostrar termodinámicamente que en soluciones saturadas de cualquier sal, que contienen cantidades variables de una sal más soluble con un ion común, los productos de las actividades de los dos iones, en las distintas soluciones saturadas, son iguales a una constante, es decir

$$a_{A^+} \times a_{B^-} = \text{constante } \textit{(producto de actividad)}.$$

En soluciones muy diluídas, las actividades pueden ser tomadas como iguales a las concentraciones *, de modo que

$$[A^+] \times [B^-] = \text{constante} = S_{AB}$$

En la Tabla III figuran algunos resultados experimentales, debidos a JAHN (1904), que ponen de manifiesto la constancia del producto de solubilidad del cloruro de plata en presencia de concentraciones variables de iones cloruro (de cloruro de potasio).

Ver la expresión del factor de actividad de acuerdo con la Teoría de Debye-Hückel-Onsager en la sección *I, 10*.

Es importante hacer notar, que la expresión del producto de solubilidad sólo se aplica, con suficiente exactitud, *a soluciones saturadas de electrólitos escasamente solubles y cuando la concentración de otros electrólitos es pequeña.*

En concentraciones grandes de electrólitos, aumenta la con-

* Actividad = factor de actividad × concentración, es decir, $a = fc$. El producto de actividad se puede expresar:

$$f_{A^+} [A^+] \times f_{B^-} [B^-] = \text{constante.}$$

En una solución muy diluída f es proporcional a $(1 - k\sqrt{c})$, y si c es pequeno, ese valor es aproximadamente igual a 1.

TABLA III. INFLUENCIA DE LOS IONES CLORURO EN EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE AgCl

[K Cl]	[Cl⁻]	[Ag⁺]	S Ag Cl = = [Ag⁺] . [Cl⁻]
0,00670	6,4 × 10^{-3}	1,75 × 10^{-8}	1,12 × 10^{-10}
0,00833	7,9 × 10^{-3}	1,39 × 10^{-8}	1,10 × 10^{-10}
0,01114	10,5 × 10^{-3}	1,07 × 10^{-8}	1,12 × 10^{-10}
0,01669	15,5 × 10^{-3}	0,74 × 10^{-8}	1,14 × 10^{-10}
0,03349	30,3 × 10^{-3}	0,39 × 10^{-8}	1,14 × 10^{-10}

centración iónica y, también, la fuerza iónica de la solución, lo que hace disminuir los factores de actividad de los iones y, en consecuencia, aumentan las concentraciones iónicas, aumentando así, la solubilidad para mantener constante el producto de solubilidad * (en rigor, el producto de actividades).

La gran importancia del producto de solubilidad, se debe a que tiene amplia aplicación en la interpretación de la formación de precipitados que es, naturalmente, una de las operaciones principales del análisis cuantitativo. El producto de solubilidad es el valor final a que alcanza el producto de las concentraciones iónicas cuando se ha llegado al equilibrio entre la fase sólida. de una sal escasamente soluble, y la solución. Si las condiciones experimentales son tales que el producto de las concentraciones iónicas es diferente del producto de solubilidad, el sistema se modifica de modo que el producto iónico y el de solubilidad lleguen a ser iguales. Así, si para un electrólito, se hace que el producto de las concentraciones de los iones en solución exceda al producto de solubilidad, por ejemplo, mediante el agregado de una sal con ion común, el sistema se modificará, tendiendo al equilibrio, mediante la precipitación de una sal sólida, siempre que, naturalmente, quede excluída la posibilidad de sobresaturación. Si el producto iónico es menor que el producto de solubilidad o se lo hace de algún modo menor, por ejemplo, mediante la formación de una sal compleja o de un electrólito débil, una cierta cantidad del soluto se disuelve hasta alcanzar el producto de solubilidad o, si esto no fuera posible, hasta que el soluto se haya disuelto totalmente.

En la Tabla IV, figuran los productos de solubilidad (S) a temperatura ambiente (*ca.* 20°C) de algunas sales comunes escasamente solubles. En la última columna se encuentran los valores de $p\,S = -log_{10}S$. Para estudiar los métodos de determinación del producto de solubilidad, se pueden consultar los textos de físico-química. Debe tenerse presente que, mediante

* Para un estudio más detallado ver Sección *I, 10.*

distintos métodos, no siempre se obtienen resultados concordantes; en la Tabla IV figuran los valores más aceptables.

Algunos ejemplos ayudarán al estudiante a comprender mejor este tema.

Al aplicar el producto de solubilidad debe recordarse que las concentraciones se expresan en moles por litro.

TABLA IV. PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE

Sustancia	*Producto de solubilidad*	*pS*	*Sustancia*	*Producto de solubilidad*	*pS*
$Ag Br$	$7,7 \times 10^{-13}$	12,13	FeS	$4,0 \times 10^{-19}$	18,40
$Ag Cl$	$1,5 \times 10^{-10}$	9,82	Hg_2Br_2	$5,2 \times 10^{-23}$	22,28
$Ag SCN$	$1,2 \times 10^{-12}$	11,92	Hg_2Cl_2	$3,5 \times 10^{-18}$	17,46
Ag_2CrO_4	$2,4 \times 10^{-12}$	11,62	$Hg S$	$4,0 \times 10^{-54}$	53,4
AgI	$0,9 \times 10^{-16}$	15,05	$KHC_4H_4O_6$	$3,0 \times 10^{-4}$	3,52
Ag_3PO_4	$1,8 \times 10^{-18}$	17,74	(Bitartrato)		
Ag_2S	$1,6 \times 10^{-49}$	48,80	$K_2Pt Cl_6$	$1,1 \times 10^{-5}$	4,96
$Al(OH)_3$	$8,5 \times 10^{-23}$	22,07	$Mg CO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
			$Mg C_2O_4$	$8,6 \times 10^{-5}$	4,07
$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-8}$	8,09	$Mg F_2$	$7,0 \times 10^{-9}$	8,14
$Ba C_2O_4$	$1,7 \times 10^{-7}$	6,77	$Mg(NH_4)PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$	12,60
$Ba CrO_4$	$1,6 \times 10^{-10}$	9,80	$Mg(OH)_2$	$3,4 \times 10^{-11}$	10,47
$Ba SO_4$	$9,2 \times 10^{-11}$	10,04	$Mn(OH)_2$	$4,0 \times 10^{-4}$	3,40
$Ca CO_3$	$4,8 \times 10^{-9}$	8,32			
$Ca C_2O_4$	$2,6 \times 10^{-9}$	8,58	$Mn S$	$1,4 \times 10^{-15}$	14,85
$CaC_4H_4O_6$	$7,7 \times 10^{-7}$	6,11	$Ni (OH)_2$	$8,7 \times 10^{-19}$	18,06
(tartrato)			$Ni S$	$1,4 \times 10^{-24}$	23,85
$Ca F_2$	$3,2 \times 10^{-11}$	10,49	$Pb Br_2$	$7,9 \times 10^{-5}$	4,10
$Ca SO_4$	$2,3 \times 10^{-4}$	3,64	$Pb Cl_2$	$2,4 \times 10^{-4}$	3,62
$Cd S$	$1,4 \times 10^{-28}$	27,85	$Pb CO_3$	$3,3 \times 10^{-14}$	13,42
$Co (OH)_2$	$1,6 \times 10^{-18}$	17,80	$Pb Cr O_4$	$1,8 \times 10^{-14}$	13,74
$Co S$	$1,9 \times 10^{-27}$	26,72	$Pb F_2$	$3,7 \times 10^{-8}$	7,43
$Cr (OH)_3$	$2,9 \times 10^{-29}$	28,54	$Pb I_2$	$8,7 \times 10^{-9}$	8,06
$Cu_2(SCN)_2$	$1,6 \times 10^{-11}$	7,39	$Pb S$	$5,0 \times 10^{-29}$	28,3
$Cu_2 Br_2$	$4,1 \times 10^{-6}$	10,80	$Pb SO_4$	$2,3 \times 10^{-8}$	7,64
$Cu_2 Cl_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00	$Sr CO_3$	$1,6 \times 10^{-9}$	8,80
$Cu_2 I_2$	$5,0 \times 10^{-12}$	11,30	$Sr C_2O_4$	$5,0 \times 10^{-8}$	7,3
$Cu S$	$8,5 \times 10^{-45}$	44,07	$Sr SO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$	6,52
$Fe (OH)_2$	$4,8 \times 10^{-16}$	15,32	$Zn (OH)_2$	$1,0 \times 10^{-17}$	17,0
$Fe (OH)_3$	$3,8 \times 10^{-38}$	37,42	$Zn S$	$1,0 \times 10^{-23}$	23,0

Ejemplo 5. La solubilidad del cloruro de plata es 0,0015 g por litro. Calcúlese el producto de solubilidad.

El peso molecular del cloruro de plata es 143,5; la solubilidad es $0,0015/143,5 = 1,05 \times 10^{-5}$ moles por litro.

En una solución saturada, el AgCl está totalmente ionizado:

$$Ag\,Cl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

1 mol de Ag Cl da al ionizarse 1 ion gramo de Ag^+ y 1 ion gramo de Cl^-.

Por lo que

$$[Ag^+] = 1{,}05 \times 10^{-5} \quad y \quad [Cl^-] = 1{,}05 \times 10^{-5}$$

$$S_{AgCl} = [Ag^+] \times [Cl^-] = (1{,}05 \times 10^{-5}) \times (1{,}05 \times 10^{-5}) = 1{,}10 \times 10^{-10}$$

Ejemplo 6. Calcúlese el producto de solubilidad del cromato de plata, sabiendo que su solubilidad es $2{,}5 \times 10^{-2}$ g por litro.

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\ Ag^+ + CrO_4^{--}$$

El peso molecular de Ag_2CrO_4 es 332, la solubilidad es: $2{,}5 \times 10^{-2}/332 = 7{,}5 \times 10^{-5}$ moles por litro.

Ahora bien, 1 mol de Ag_2CrO_4 da 2 iones gramo de Ag^+ y 1 ion gramo de CrO_4^{--}. Por lo que

$$S_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{--}]$$

$$= (2 \times 7{,}5 \times 10^{-5})^2 \times (7{,}5 \times 10^{-5}) =$$

$$= 1{,}7 \times 10^{-12}$$

Ejemplo 7. El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es $3{,}4 \times 10^{-11}$. Calcular su solubilidad en gramos por litro.

$$Mg\ (OH)_2\ (\text{fase sólida}) \rightleftharpoons Mg^{++} + 2\ OH^-$$

$$[Mg^{++}] \times [OH^-]^2 = 3{,}4 \times 10^{-11}$$

El peso molecular del hidróxido de magnesio es 58. Cada mol de hidróxido de magnesio, da al ionizarse, 1 ion gramo de magnesio y 2 iones gramo de oxhidrilo. Si la solubilidad del $Mg(OH)_2$ es x moles por litro, entonces:

$$[Mg^{++}] = x$$

$$[OH^-] = 2\ x$$

Substituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, se tiene:

$$x \times (2\ x)^2 = 3{,}4 \times 10^{-11}$$

$$x = 2{,}0 \times 10^{-4} \text{ moles por litro}$$

$$2{,}0 \times 10^{-4} \times 58 = 1{,}2 \times 10^{-2} \textit{ gramos por litro.}$$

I, 9. Precipitaciones cuantitativas. Influencia de un ion común. — Una aplicación importante del producto de solubilidad, es el cálculo de solubilidad de sales escasamente solubles en soluciones de sales con un ion común. Así, la solubilidad de una sal MA en presencia de una concentración algo elevada de otra MB, que da al ionizador iones M^+ comunes a ambas sales *, resulta, de acuerdo con el producto de solubilidad,

* Para simplificar los cálculos se puede prescindir de la concentración de iones M^+, que provienen de la sal escasamente soluble. (Ver Ejemplo 8).

$$[M^+] \times [A^-] = S_{MA}$$

$$[A^-] = \frac{S_{MA}}{[M^+]} \qquad (1)$$

La solubilidad de la sal es igual a $[A^-]$, en la solución. Es evidente que el agregado de un ion común reduce la solubilidad de la sal.

Ejemplo 8. Calcular la solubilidad del cloruro de plata en soluciones de cloruro de sodio 0,001 *M* y 0,01 *M* respectivamente. $S_{AgCl} = 1,1 \times 10^{-10}$.

En una solución saturada de cloruro de plata

$$[Cl^-] = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ moles por litro;}$$

esta concentración de ion cloruro, $[Cl^-]$, es desestimable comparada con la concentración del ion cloruro agregado.

Para la solución de cloruro de sodio 0,001 *M*

$$[Cl^-] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-3}} = 1,1 \times 10^{-7} \text{ moles por litro.}$$

Para la solución de cloruro de sodio 0,01 *M*

$$[Cl^-] = 1 \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ moles por litro.}$$

Así, la solubilidad del cloruro de plata disminuye a la centésima parte en una solución de cloruro de sodio 0,001 *M* y a la milésima en una 0,01 *M*. Para soluciones de nitrato de plata 0,001 *M* y 0,01 *M* se obtienen resultados similares.

Ejemplo 9. Calcular la solubilidad del cromato de plata en soluciones de nitrato de plata 0,001 *M* y 0,01 *M* y en soluciones de cromato de potasio 0,001 *M* y 0,01 *M* ($S_{Ag_2CrO_4} = 1,7 \times 10^{-12}$; solubilidad $= 7,5 \times 10^{-5}$ moles por litro).

$$[Ag^+]^2 \times [CrO_4^{--}] = 1,7 \times 10^{-12}$$

$$[CrO_4^{--}] = \frac{1,7 \times 10^{-12}}{[Ag^+]^2}$$

Para la solución de nitrato de plata 0,01 *M*:

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [CrO_4^{--}] = \frac{1,7 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-6}} = 1,7 \times 10^{-6} \textit{ moles por litro.}$$

Para la solución de nitrato dep lata 0,01 *M*:

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-2}$$

$$[CrO_4^{--}] = \frac{1,7 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-4}} = 1,7 \times 10^{-8} \textit{ moles por litro.}$$

Aplicando el producto de solubilidad se tiene:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{[CrO_4^{--}]}}$$

Para la solución de cromato de potasio 0,001 *M*:

$$[CrO_4^{--}] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-3}}} = 4{,}1 \times 10^{-5} \textit{ moles por litro.}$$

Para la solución de cromato de potasio 0,01 *M*:

$$[CrO_4^{--}] = 1 \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-2}}} = 1{,}3 \times 10^{-5} \textit{ moles por litro.}$$

La disminución de la solubilidad, por efecto de ion común, es de fundamental importancia en el análisis gravimétrico. Mediante el agregado del reactivo precipitante, en un exceso conveniente, se logra disminuir tanto la solubilidad del precipitado, que las pérdidas por solubilidad son desestimables.

En la determinación de plata como cloruro de plata, se agrega a la solución de la sal de plata, solución de un cloruro. Si se agrega exactamente la cantidad equivalente, se obtiene una solución saturada de cloruro de plata que contiene 0,0015 g por litro (*Ejemplo* 5). Si se ha formado 0,2 g de cloruro de plata y el volumen de la solución y lavados es de 500 ml, las pérdidas por solubilidad, serán de 0,00075 g, o sea el 0,33 por ciento del peso del precipitado; el resultado del análisis, tendrá un error, por defecto, del 0,33 por ciento, debido a pérdidas por solubilidad del precipitado. Empleando un exceso del reactivo precipitante, por ejemplo, cuando la concentración residual es 0,01 *M*, la solubilidad del cloruro de plata se reduce a $1{,}5 \times \times 10^{-5}$ g por litro (*Ejemplo* 8) y la pérdida será de $1{,}5 \times \times 10^{-5} \times 0{,}5 \times 100/0{,}2 = 0{,}0033$ por ciento. El cloruro de plata permite, así, la determinación gravimétrica de plata con una gran aproximación.

I, 10. Limitaciones del principio del producto de solubilidad. — Para un electrólito binario MA, se deduce termodinámicamente, que el producto de las actividades de los dos iones es constante, para cada temperatura, es decir,

$$a_{M^+} \times a_{A^-} = \text{constante (producto de actividad} = K_S) \qquad (1)$$

Ahora bien:

$$\text{actividad} = \text{concentración} \times \text{factor de actividad}$$

$$a = c\,f$$

Sustituyendo en (1), se tiene:

$$[M^+]f_{M^+} \times [A^-]f_{A^-} = f\,S_{MA} = K_S \qquad (2)$$

donde f_{M^+} y f_{A^-}, son los factores de actividad de M^+ y A^- respectivamente. Para una solución saturada de una sal escasamente soluble en agua, la concentración iónica es tan pequeña, que f_{M^+} y f_{A^-} son prácticamente iguales a uno, y la expreción (1) resulta igual a la expresión clásica del producto de solubilidad.

Se han efectuado numerosas experiencias para verificar el principio del producto de solubilidad. Algunos resultados, obtenidos por Bray y Winninghoff (1911), de la solubilidad del cloruro talioso en presencia de varias sales, se representan en la fig. 1. La línea punteada, corresponde a una sal simple,

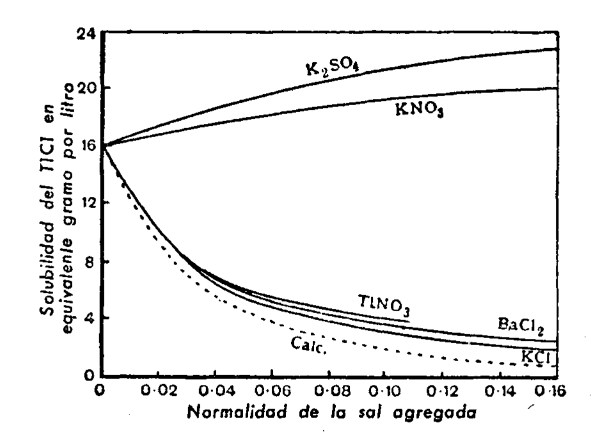


FIG. 1. — Influencia de varias sales en la solubilidad del TlCl.

uni-univalente, con un ion común con el cloruro talioso, calculada, admitiendo la disociación total de la sal. Las sales con un ion común reducen la solubilidad, casi a un mismo valor y aproximadamente concuerdan con los valores calculados al aplicar el principio del producto de solubilidad.

En la fig. 2 se representan gráficamente algunos resultados obtenidos para el sulfato de plata. Los resultados que corresponden al agregado, de un ion común univalente, en concentraciones moderadas, como Ag^+, concuerdan aproximadamente con la teoría simple, pero no sucede lo mismo si el agregado es un ion común divalente, como SO_4^{--}. En estos estudios, se pone de manifiesto que en la mayoría de los casos, la solubilidad aumenta por el agregado de electrólitos que *no poseen ion común*, a lo que se denomina *efecto salino*. Además, se ha comprobado que el efecto salino depende de la valencia de los iones del precipitado y del tipo de electrólito agregado; normal-

mente aumenta apreciablemente al aumentar la valencia de los iones del precipitado. La adición de una sal sin ion común, aumenta la fuerza iónica de la solución, y como consecuencia, disminuyen los factores de actividad de los iones de la sal escasamente soluble, cuya solubilidad debe aumentar para que el

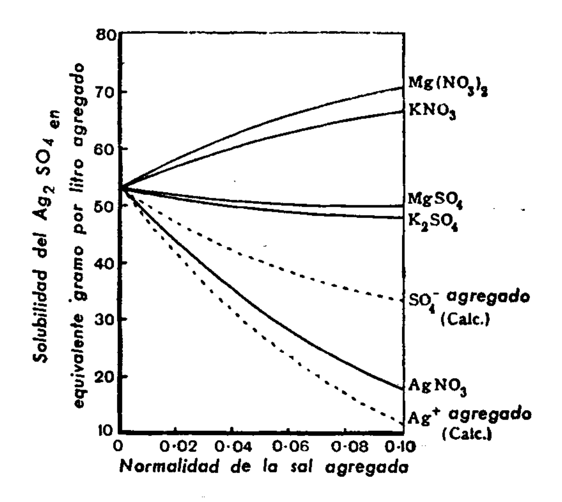


FIG. 2. — Influencia de varias sales en la solubilidad del Ag_2SO_4.

producto de actividad, $[M^+] . [A^-] . f_{M^+} . f_{A^-}$, permanezca constante. Se puede demostrar, mediante la teoría de DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER, que en una solución acuosa a 25°C:

$$\log f_i = - \frac{0{,}050\ Z_i^2 . \mu^{0,5}}{1 + 3{,}3 \times 10_a^7 . \mu^{0,5}}$$

donde f_i es el factor de actividad del ion; Z_i su valencia; μ la fuerza iónica de la solución (Sección I, 5), y a el "diámetro efectivo" medio, de los iones de la solución. Para soluciones más diluídas ($\mu^{0,5} < 0{,}1$), el segundo término del denominador es desestimable, y la expresión se reduce a

$$\log f_i = - 0{,}505\ Z_i^2 . \mu^{0,5}$$

Para soluciones más concentradas ($\mu^{0,5} > 0{,}3$) se debe agregar a la expresión un término adicional $B\mu$, siendo B una constante empírica. Para un estudio más detallado sobre la influencia de sales en la solubilidad y en el producto de solubilidad, en especial el trabajo de BRÖNSTED y de LA MER, se deben consultar obras de electroquímica *.

* Ver, por ejemplo, S. GLASSTONE, *The Electro-Chemistry of Solutions* (3ª Ed. 1945), p. 127. Methuen and Co.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, resulta evidente, que intervienen dos factores cuando se agrega a una solución saturada de una sal escasamente soluble, una solución de otra sal con ion común con la anterior. En concentraciones moderadas de la sal agregada, la solubilidad generalmente disminuye; pero en concentraciones más altas de la sal soluble, cuando la fuerza iónica de la solución aumenta apreciablemente, los factores de actividad de los iones disminuyen, y la solubilidad puede aumentar. Éste es uno de los motivos, además de la posible formación de iones complejos, por lo que se debe evitar, en el análisis gravimétrico, el agregado de un gran exceso de reactivo precipitante.

I, 11. Precipitación fraccionada. — Ya se ha visto la aplicación del principio del producto de solubilidad, a la precipitación de una sal escasamente soluble. Se verán ahora, los equilibrios que intervienen, cuando pueden formarse dos compuestos escasamente solubles. Por ser sencillo, se considerará el caso de un reactivo precipitante que se agrega a una solución en que se encuentran dos aniones que forman sales escasamente solubles con el catión del reactivo precipitante, por ejemplo, cuando se agrega solución de nitrato de plata a una solución que contiene iones cloruro y yoduro. Debe establecerse qué sal precipita primero, y cuál es la concentración de dicho ion en la solución, cuando comience a precipitar el otro anión, por reacción con el reactivo precipitante.

Los productos de solubilidad del cloruro de plata y del yoduro de plata son $1{,}2 \times 10^{-10}$ y $1{,}7 \times 10^{-16}$ *, respectivamente, es decir:

$$S\ \mathrm{Ag\,Cl} = [\mathrm{Ag^+}] \times [\mathrm{Cl^-}] = 1{,}2 \times 10^{-10} \qquad (1)$$

$$S\ \mathrm{Ag\,I} = [\mathrm{Ag^+}] \times [\mathrm{I^-}] = 1{,}7 \times 10^{-16} \qquad (2)$$

De acuerdo con las expresiones (1) y (2) comenzará a precipitar el yoduro de plata, pues alcanza primero su producto de solubilidad, salvo que la concentración del ion cloruro sea muy superior a la del yoduro, como veremos seguidamente. Precipitará cloruro de plata, cuando la concentración del ion plata, Ag^+, sea mayor que

$$\frac{S_{\mathrm{AgCl}}}{[\mathrm{Cl^-}]} = \frac{1{,}2 \times 10^{-10}}{[\mathrm{Cl^-}]}$$

precipitando ambas sales, $AgCl$ y AgI, simultáneamente. Cuando comienza a precipitar cloruro de plata, los iones plata

* Es más aceptable el valor $0{,}9 \times 10^{-16}$ que figura en la Tabla IV; pero para el objeto del ejemplo que se considera se puede tomar $1{,}7 \times 10^{-16}$. *(N. del T.)*

estarán en equilibrio con ambos precipitados, y deberán satisfacerse simultáneamente las expresiones (1) y (2), o sea

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgI}}{[I^-]} = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} \tag{3}$$

de la (3), o bien dividiendo la (2) por la (1), se tiene:

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{S_{AgI}}{S_{AgCl}} = \frac{1{,}7 \times 10^{-16}}{1{,}2 \times 10^{-10}} = \frac{1}{7{,}1 \times 10^5} \tag{4}$$

Es decir, que comenzará a precipitar cloruro de plata, cuando la concentración de ion yoduro sea aproximadamente un millonésimo de la concentración de ion cloruro. Si la concentración inicial de los iones cloruro y yoduro es 0,1 M, precipitará cloruro de plata cuando

$$[I^-] = \frac{0{,}1}{7{,}1 \times 10^5} = 1{,}4 \times 10^{-7} M = 1{,}8 \times 10^{-5} \text{ g/litro}$$

De manera que es posible, teóricamente, una separación casi total. En la práctica, la separación es realizable si se puede establecer el punto en que la precipitación del yoduro sea casi total. Esto se puede efectuar:

a) mediante el empleo de un indicador de adsorción (Sección *I, 41, C*), o

b) potenciométricamente, con un electrodo de plata (Sección *VI, 2*).

Para una mezcla de bromuro y yoduro, se tiene

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{S_{AgI}}{S_{AgBr}} = \frac{1{,}7 \times 10^{-16}}{3{,}5 \times 10^{-13}} = \frac{1}{2{,}0 \times 10^3}$$

Precipitará el bromuro de plata, cuando la concentración del ion bromuro en la solución sea dos mil veces la concentración del yoduro. Por esto, la separación no es tan perfecta como en el caso del cloruro y yoduro; pero se puede efectuar por volumetría la titulación de ambos con suficiente exactitud empleando indicadores de adsorción (Secciones *I, 41, C* y *III, 29*).

I, 12. Iones complejos. — El aumento de la solubilidad de un precipitado, por el agregado de un exceso del reactivo precipitante, se debe, frecuentemente, a la formación de un ion complejo. Un *ion complejo* está formado por la unión de un ion simple con otros iones de carga opuesta o con moléculas neutras. Se verán algunos ejemplos con cierto detalle.

Cuando se agrega una solución de cianuro de potasio a una solución de nitrato de plata, se forma un precipitado blanco de cianuro de plata, a causa de que el producto de solubilidad del cianuro de plata,

$$[Ag^+] \times [CN^-] = S_{AgCN} \tag{1}$$

se ha excedido. La reacción se representa por la ecuación:

$$CN^- + Ag^+ = AgCN$$

Este precipitado se disuelve por la adición de un exceso de cianuro de potasio, produciéndose el ion complejo $[Ag(CN)_2]^-$:

$$AgCN \text{ (fase sólida)} \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$$
$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-*$$
$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2] \text{ (Sal compleja soluble)}$$

Este ion complejo se disocia dando iones plata, puesto que el agregado de iones sulfuro, produce un precipitado de sulfuro de plata (producto de solubilidad $1{,}6 \times 10^{-49}$), y también por electrólisis de la solución del cianuro complejo, se deposita plata. El ion complejo se disocia de acuerdo con la ecuación:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2\, CN^- \qquad (2)$$

Aplicando la ley de acción de masa a (2) se obtiene la *constante de disociación o constante de inestabilidad* del ion complejo:

$$\frac{[Ag^+] \times [CN^-]^2}{[\{Ag(CN)_2\}^-]} = K \qquad (3)$$

Esta constante tiene un valor de $1{,}0 \times 10^{-21}$ a temperatura ambiente. De esta expresión y teniendo en cuenta que hay un exceso de ion cianuro, es evidente que la concentración del ion plata debe ser muy pequeña; en efecto, es tan pequeña que el producto de solubilidad del cianuro de plata no se alcanza.

Se verá a continuación un caso, algo diferente, de formación de ion complejo, en el que se forma con otros componentes, diferentes de los iones del precitado. Un ejemplo lo constituye la disolución del cloruro de plata en solución de amoníaco. Las reacciones son:

$$Ag\,Cl \text{ (fase sólida)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + 2\, NH_3 \rightleftharpoons [Ag\,(NH_3)_2]^+$$
$$Ag\,Cl + 2\, NH_3 \rightleftharpoons [Ag\,(NH_3)_2]Cl$$

Igualmente, en este caso, por razones similares a las ya dadas, se encuentran iones plata en solución. La disociación del ion complejo se representa por:

$$[Ag\,(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2\, NH_3$$

y la constante de inestabilidad es:

$$\frac{[Ag^+] \times [NH_3]^2}{[\{Ag(NH_3)_2\}^+]} = K = 6{,}8 \times 10^{-8}$$

* Es común emplear corchetes para el conjunto de un ion complejo. Para evitar confusión con las concentraciones, para las cuales también se usan corrientemente corchetes, las concentraciones se representan con corchetes finos y los iones complejos ya sea con corchetes gruesos o con llaves.

La importancia de la constante de inestabilidad es hacer ver claramente que sólo se produce una concentración muy pequeña de ion plata por la disociación del ion complejo.

La estabilidad de los iones complejos varía dentro de límites muy amplios; se la expresa cuantitativamente por la *constante de disociación o inestabilidad.* Cuanto más estable es el complejo, tanto menor es la constante de inestabilidad, es decir, tanto menor es la disociación del complejo, en sus componentes. Cuando el ion complejo es muy estable, por ejemplo $[Fe(CN)_6]^{----}$, no se producen las reacciones iónicas corrientes de los componentes. Los valores de algunas de estas constantes, a temperatura ambiente, determinados por métodos potenciométricos (Cap. IV), figuran en la Tabla V.

TABLA V. CONSTANTES DE INESTABILIDAD DE IONES COMPLEJOS

$\frac{[Ag^+] \times [NH_3]^2}{[\{Ag(NH_3)_6\}^+]} = 6{,}8 \times 10^{-8}$	$\frac{[Cd^{++}] \times [CN^-]^4}{[\{Cd(CN)_4\}^{--}]} = 1{,}4 \times 10^{-17}$
$\frac{[Ag^+] \times [S_2O_3^{--}]^2}{[\{Ag(S_2O_3)_2\}^{---}]} = 1{,}0 \times 10^{-13}$	$\frac{[Hg^{++}] \times [Cl^-]^4}{[\{HgCl_4\}^{--}]} = 6{,}0 \times 10^{-17}$
$\frac{[Ag^+] \times [CN^-]^2}{[\{Ag(CN)_2\}^-]} = 1{,}0 \times 10^{-21}$	$\frac{[Hg^{++}] \times [I^-]^4}{[\{HgI_4\}^{--}]} = 5{,}0 \times 10^{-31}$
$\frac{[Cu^+] \times [CN^-]^4}{[\{Cu(CN)_4\}^{---}]} = 5{,}0 \times 10^{-28}$	$\frac{[Hg^{++}] \times [CN^-]^4}{[\{Hg(CN)_4\}^{--}]} = 4{,}0 \times 10^{-42}$
$\frac{[Cu^{++}] \times [NH_3]^4}{[\{Cu(NH_3)_4\}^{++}]} = 4{,}6 \times 10^{-14}$	$\frac{[Co^{+++}] \times [NH_3]^6}{[\{Co(NH_3)_6\}^{+++}]} = 2{,}2 \times 10^{-34}$
$\frac{[Cd^{++}] \times [NH_3]^4}{[\{Cd(NH_3)_4\}^{++}]} = 2{,}5 \times 10^{-7}$	$\frac{[Hg^{++}] \times [SCN^-]^4}{[\{Hg(SCN)_4\}^{--}]} = 1{,}0 \times 10^{-22}$

La formación de iones complejos se aplica en separaciones químicas, aprovechando la propiedad de que uno o varios de los componentes de la mezcla, que se quiere separar, pueden transformarse en iones complejos que no precipitan con el reactivo precipitante, mientras los demás componentes precipitan. Así, se puede separar cadmio y cobre. Se agrega solución de cianuro de potasio en exceso, a la solución que contiene los iones cobre, Cu^{++}, y cadmio, Cd^{++}, formándose los iones complejos: cadmicianuro $[Cd(CN)_4]^{--}$ y cuprocianuro, $[Cu(CN)_4]^{---}$. Pasando sulfuro de hidrógeno por la solución, en presencia de un exceso de CN^-, sólo precipita sulfuro de cadmio, a pesar de ser mayor el producto de solubilidad del sulfuro de cadmio ($S_{CdS} = 1{,}4 \times 10^{-28}$) que el del sulfuro de cobre ($S_{CuS} = 6{,}5 \times \times 10^{-45}$). El sulfuro de cadmio precipita porque el ion complejo

cadmicianuro, $[Cd(CN)_4]^{--}$, posee una constante de inestabilidad mayor (ver Tabla V).

I, 13. Influencia de la acidez en la solubilidad de un precipitado. — Para un compuesto escasamente soluble, por ejemplo una sal de un ácido fuerte, el agregado de un ácido, equivale al de cualquier otro electrólito (comparar con efecto salino, Secc. *I, 10*). Si la sal escasamente soluble MA, es sal del ácido débil HA, los ácidos, en general, tendrán una acción disolvente. Si se agrega ácido clorhídrico a una suspensión acuosa de una sal de ese tipo, se tienen los equilibrios siguientes:

$$MA \rightleftarrows M^+ + A^-$$
$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

resultando

$$M^+ + A^- + H^+ \rightleftarrows HA + M^+$$

Si la constante de disociación del ácido HA, es muy pequeña, la concentración del anión A^- disminuye apreciablemente en la solución, pues se forman moléculas sin disociar del ácido débil. En consecuencia, se disuelve más sal, para reemplazar los aniones eliminados, y este proceso continuará hasta que se alcance el equilibrio (es decir, hasta que $[M^+] \times [A^-]$ sea igual al producto de solubilidad de MA) o, si hay suficiente ácido clorhídrico, hasta que la sal, escasamente soluble, se haya disuelto totalmente. Un razonamiento similar puede aplicarse a sales de ácidos polibásicos, como el ácido fosfórico ($K_1 = 7{,}5 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$; $K_3 = 5 \times 10^{-13}$), el ácido oxálico ($K_1 = 5{,}9 \times 10^{-2}$; $K_2 = 6{,}4 \times 10^{-5}$) y el ácido arsénico. Así, la disolución del ortofosfato de plata en ácido nítrico, se debe a la disminución de la concentración del ion fosfato PO_4^{---}, por la formación de HPO_4^{--}, H_2PO^- y H_3PO_4:

$$Ag_3PO_4 \rightleftarrows 3\,Ag^+ + PO_4^{---}$$
$$PO_4^{---} + H^+ \rightleftarrows HPO_4^{--}$$
$$HPO_4^{--} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4$$

Para los ácidos débiles volátiles, como los ácidos carbónico ($K_1 = 4{,}3 \times 10^{-7}$; $K_2 = 5{,}6 \times 10^{-11}$), sulfuroso ($K_1 = 1{,}7 \times 10^{-2}$; $K_2 = 1{,}0 \times 10^{-7}$), y nitroso ($K_1 = 4{,}6 \times 10^{-4}$), interviene, además, en la disolución, la eliminación del ácido volátil de la solución, sea, simplemente, a temperatura ambiente o por un suave calentamiento. Así se explica la disolución por ácidos fuertes de sales escasamente solubles, como sulfitos, carbonatos, oxalatos, fosfatos, arsenitos, arseniatos, acetatos *, cianu-

* La mayoría de los acetatos neutros son solubles. Los acetatos de plata y mercurioso son poco solubles; el acetato de lantano es escasamente soluble. Algunos acetatos básicos, como los de hierro, aluminio y cromo, son escasamente solubles. *(N. del T.)*

ros (con excepción del cianuro de plata que, en realidad, es una sal del ácido fuerte argento-cianhídrico, $H[Ag(CN)_2]$, fluoruros y otras sales de ácidos orgánicos.

Los sulfatos escasamente solubles (por ejemplo, el de bario, de estroncio y de plomo), también aumentan su solubilidad, en ácidos, porque el ácido sulfúrico, en su segunda ionización, actúa como ácido débil ($K_2 = 1{,}2 \times 10^{-2}$); aun cuando en la primera se ioniza totalmente:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{--}$$
$$SO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$$

Como el valor de K_2 es, en este caso, comparativamente alto, la solubilidad del sulfato de bario, por la presencia de ácidos fuertes, aumenta relativamente poco. Sin embargo, en el análisis gravimétrico, la precipitación del sulfato de bario se efectúa en un medio ligeramente ácido, para obtener un precipitado más fácil de filtrar y para disminuir la coprecipitación (Sección I, 58).

La precipitación a pH, entre límites determinados, se trata en la Secc. *I, 61 B*.

I, 14. Influencia de la temperatura en la solubilidad de un precipitado. — La solubilidad de los precipitados, que se presentan en el análisis cuantitativo, aumenta con la temperatura. Para algunas sustancias, la influencia de la temperatura es pequeña; para otras, es importante. Así la solubilidad del cloruro de plata a 10°C y 100°C es de 1,72 y 21,1 mg por litro respectivamente, mientras las del sulfato de bario a esas dos temperaturas es 2,2 y 3,9 mg por litro respectivamente. En muchos casos, por efecto de *ion común*, se reduce tanto la solubilidad que la influencia de la temperatura, que de otro modo puede ser apreciable, resulta, en cambio, muy pequeña. Siempre que sea posible, es conveniente filtrar en caliente; con ello aumenta la velocidad de filtración y la solubilidad de las impurezas, permitiendo que sea más perfecta su eliminación, por lavado del precipitado. Los fosfatos dobles de amonio y magnesio, manganeso o cinc, el sulfato de plomo y el cloruro de plata, se filtran corrientemente a temperatura ambiente para disminuir las pérdidas por solubilidad.

I, 15. Influencia del solvente en la solubilidad del precipitado. — La solubilidad de la mayoría de los compuesto inorgánicos disminuye agregando a la solución acuosa solventes orgánicos, como alcohol metílico, etílico, o propílico normal, acetona, etc. Por ejemplo, el agregado de *ca.* 20 por ciento, en volumen, de alcohol etílico, reduce de tal modo la solubilidad del sulfato de plomo que permite la precipitación cuantitativa. Así, también,

el sulfato de calcio precipita cuantitativamente el alcohol etílico al 50 por ciento. En el Cap. IV, se dan otros ejemplos del empleo de solventes orgánicos para disminuir la solubilidad de ciertos precipitados.

I, 16. Producto iónico del agua. — Kohlrausch y Heydweiller (1894) encontraron que el agua más pura que se pueda obtener, posee una conductividad eléctrica pequeña, pero constante. Por esto, el agua debe encontrarse muy escasamente ionizada de acuerdo con la ecuación

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \text{ *}$$

Aplicando la Ley de acción masa a este equilibrio, se obtiene, para cada temperatura:

$$\frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \times \frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}} = \text{constante}$$

donde, a_x, $[x]$ y f_x son: la actividad, concentración y factor de actividad respectivamente de x. Como el agua se encuentra sólo muy escasamente ionizada, las concentraciones de los iones H^+ y OH^-, serán pequeñas y sus factores de actividad se pueden considerar iguales a uno; el factor de actividad de las moléculas sin disociar, puede considerarse, también, igual a uno. Entonces, la expresión anterior resulta:

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = \text{constante.}$$

En agua pura o en soluciones acuosas diluídas la concentración del agua no disociada es prácticamente constante. Por consiguiente

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w$$

K_w es el *producto iónico del agua*. Debe tenerse presente que solamente en el agua pura y en las soluciones muy diluídas los factores de actividad de los iones son iguales a uno y que la actividad del agua es constante (fuerza iónica $< 0{,}01$). En soluciones más concentradas, es decir, en soluciones de fuerza iónica apreciable, el campo eléctrico circundante afecta los factores de actividad de los iones (comparar con Secc. *I, 10*) y, también, la actividad del agua sin disociar. El producto iónico del agua, entonces, no será constante, sino que dependerá de los iones presentes. Sin embargo, como es difícil determinar los factores de actividad, excepto en condiciones especiales, en

* Considerado estrictamente el ion hidrógeno, H^+, existe en el agua como ion hidroxonio, H_3O^+. La disociación electrolítica del agua, por eso, se representa por

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-,$$

pero, por razones de simplicidad, se continuará empleando el símbolo H^+

la práctica se emplea el producto iónico K_w como constante, aunque esto no es rigurosamente exacto.

El producto iónico varía con la temperatura; pero en las condiciones experimentales (a unos 25°C) su valor puede tomarse igual a 1×10^{-14}, expresando las concentraciones en ion gramo por litro, valor que es prácticamente constante para soluciones acuosas diluídas. Si el producto de $[H^+]$ por $[OH^-]$ en solución acuosa, momentáneamente, excede este valor, los iones en exceso se combinan inmediatamente para formar agua. En igual forma, si el producto de las dos concentraciones iónicas es, momentáneamente, menor que 10^{-14}, se disocian más moléculas de agua hasta alcanzar el equilibrio.

Las concentraciones de ion hidrógeno y de ion oxhidrilo son iguales en agua pura; por esto

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

ion gramo por litro, a unos 25°C. Una solución en que las concentraciones de ion hidrógeno y de ion oxhidrilo son iguales, se denomina *solución neutra.* Si $[H^+]$ es mayor que 10^{-7}, la solución es *ácida,* si es menor que 10^{-7}, la solución es *alcalina* o *básica.* En consecuencia, a temperatura ambiente $[OH^-]$ es mayor que 10^{-7} en solución alcalina y menor que este valor en solución ácida.

La reacción de una solución se puede expresar cuantitativamente por el valor de la concentración del ion hidrógeno (o ion hidroxonio), o menos frecuentemente, por la concentración del ion oxhidrilo, puesto que existen las siguientes relaciones simples entre $[H^+]$ y $[OH^-]$:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad ; \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

En la Tabla VI, figuran los valores de K_w correspondientes a varias temperaturas.

TABLA VI. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA K_w Y pK_w A DIVERSAS TEMPERATURAS

Temp. (°*C*)	K_w	pK_w	*Temp.* (°*C*)	K_w	pK_w
0	$0{,}12 \times 10^{-14}$	14.92	35	$2{,}09 \times 10^{-14}$	13.68
5	$0{,}19 \times 10^{-14}$	14.72	40	$2{,}92 \times 10^{-14}$	13.53
10	$0{,}29 \times 10^{-14}$	14.54	45	$4{,}02 \times 10^{-14}$	13.40
15	$0{,}45 \times 10^{-14}$	14.37	50	$5{,}47 \times 10^{-14}$	13.26
20	$0{,}68 \times 10^{-14}$	14.17	55	$7{,}30 \times 10^{-14}$	13.14
25	$1{,}01 \times 10^{-14}$	14.00	60	$9{,}61 \times 10^{-14}$	13.02
30	$1{,}47 \times 10^{-14}$	13.83			

I, 17. Concentración de ion hidrógeno y pH. — Para muchos fines, especialmente cuando se trata de pequeñas concentraciones, es engorroso expresar la concentración de los iones hidrógeno y oxhidrilo en equivalente gramo por litro. Una forma muy conveniente fué propuesta por Sörensen (1909), quien propuso el *pH* definido por la expresión:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]}\ ;\ [\text{H}^+] = 10^{-p\text{H}}$$

El *p*H es, así, el logaritmo de base 10, de la inversa de la concentración del ion hidrógeno, o sea, es menos el logaritmo de la concentración del ion hidrógeno. En esta forma las concentraciones de ion hidrógeno desde $[\text{H}^+] = 1M$ hasta la que corresponde a una solución alcalina de $[\text{OH}^-] = 1M$, se expresan mediante el *p*H, por números racionales positivos de 0 a 14 *. Así, una solución neutra, cuya $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ tiene $p\text{H} = 7$; una solución de concentración molar (o normal) de iones hidrógeno tiene $p\text{H} = 0$ ($[\text{H}^+] = 10^0 = 1$); y una solución molar respecto de los iones oxhidrilo tiene $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^0 = 10^{-14}$, y $p\text{H} = 14$. Una solución es neutra cuando el $p\text{H} < 7$ y una solución es alcalina cuando el $pH > 7$.

Para cualquier temperatura, una solución es neutra cuando las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo son iguales. En una solución ácida, la concentración del ion hidrógeno es mayor que la concentración del ion oxhidrilo, mientras que en una solución alcalina o básica, la concentración del ion oxhidrilo es mayor que la concentración del ion hidrógeno.

Ejemplo 10. I) Calcular el *p*H de una solución que tiene $[\text{H}^+] = 4{,}0 \times 10^{-5}$.

$$\log\ 4{,}0 \times 10^{-5} = 0{,}602 - 5 = -4{,}398.$$

$$p\text{H} = -\log [\text{H}^+] = -(-4{,}398) = 4{,}398$$

II) Calcular la concentración del ion hidrógeno que corresponde al $p\text{H} = 5{,}643$.

$$p\text{H} = -\log [\text{H}^+] = 5{,}643;\ \therefore \log [\text{H}^+] = -5{,}643$$

Expresado, en la forma corriente, con característica negativa y mantisa positiva, resulta

$$\log [\text{H}^-] = -5{,}643 = \bar{6}{,}357$$

En una tabla de antilogaritmos, se halla el número que corresponde al logaritmo 0,357; se obtiene, así, 2,28; el número

* Si bien con los valores de *p*H de 0 a 14, se cubren las concentraciones de ion hidrógeno, desde $1M$ hasta la que corresponde a una solución alcalina, de concentración $1M$ de ion oxhidrilo $[\text{OH}^-]$, puede haber soluciones con *p*H menor que cero (es decir, *p*H negativo) si $[\text{H}^+] > 1M$; y correlativamente, también puede haber soluciones con *p*H mayor que 14, si $[\text{OH}^-] > 1$ (naturalmente para $pK_W = 14$). *(N. del T.)*

que corresponde al logaritmo $\bar{6},357$ es, por consiguiente, $2,28 \times 10^{-6}$ y

$$[H^+] = 2,28 \times 10^{-6}$$

III) Calcular el pH de una solución 0,01 molar de ácido acético, en la que el grado de disociación es 12,5 %.

La concentración del ion hidrógeno es $0,125 \times 0,01 = 1,25 \times \times 10^{-3}$. Entonces, log 1,25 = 0,097;

$$pH = -(-3 + 0,097) = 2,903$$

La concentración del ion oxhidrilo se puede expresar de un modo similar:

$$pOH = -\log_{10} [OH^-] = \log_{10} \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

Aplicando logaritmos a la

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

se obtiene:

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log K_w = -14$$

luego

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

Esta expresión es exacta para soluciones diluídas, a unos 25°C.

En la fig. se representa gráficamente $[H^+]$, pH, $[OH^-]$ y pOH, en soluciones ácidas y alcalinas.

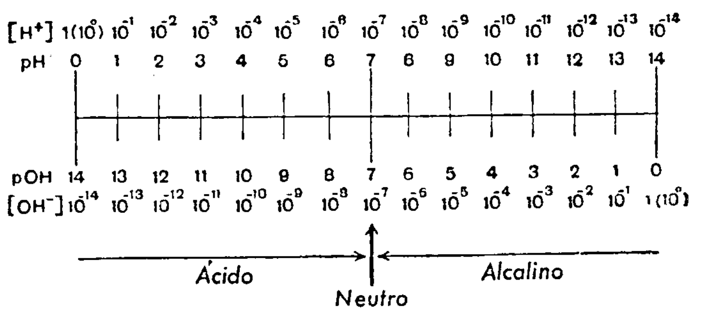


FIG 3.

El método logarítmico (o exponencial), también resulta útil para expresar otros valores numéricos que se emplean en el análisis cuantitativo, como ser: I, constantes de disociación (Secc. *I, 14*); II, concentraciones iónicas, y III, productos de solubilidad (Secc. I, 8).

I) Para un ácido cuya constante de disociación es K_a:

$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

Análogamente, para una base cuya constante de disociación es K_b:

$$pK_b = -\log K_b = \log \frac{1}{K_b}$$

II) Para un ion, *I*, cuya concentración es [I]:

$$pS = -\log S = \log \frac{1}{S}$$

Así, para $[Na^+] = 8 \times 10^{-5}$, pNa = 4,1.

III) Para una sal cuyo producto de solubilidad es *S*:

$$pS = -\log S = \log \frac{1}{S}$$

I, 18. Hidrólisis de las sales. — Las sales se pueden clasificar en cuatro grupos principales:

1. Las que provienen de ácidos y bases fuertes, por ejemplo, cloruro de potasio.

2. Las que provienen de ácidos débiles y bases fuertes, por ejemplo, acetato de sodio.

3. Las que provienen de ácidos fuertes y bases débiles, por ejemplo, cloruro de amonio.

4. Las que provienen de ácidos y bases débiles, por ejemplo, formiato de amonio.

Cuando las sales se disuelven en agua, se establece un equilibrio entre los iones de la sal y los del agua, y la solución que resulta puede ser neutra, ácida o alcalina, según el grupo a que pertenezca la sal.

En una solución acuosa de una sal del grupo 1), ni los aniones se combinan con los iones hidrógeno, ni los cationes con los iones oxhidrilo del agua, pues, los ácidos y bases de que provienen, son electrólitos fuertes. El equilibrio, entre los iones hidrógeno y oxhidrilo del agua:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (1)$$

no se altera y la solución permanece neutra.

Para una sal, MA, que proviene de un ácido débil HA, y de una base fuerte BOH (grupo 2), la sal se disocia totalmente en solución acuosa:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Inicialmente, hay tan sólo una muy pequeña concentración de iones hidrógeno y oxhidrilo, provenientes de la escasa ionización del agua. El ácido débil HA, está poco ionizado; la concentración de los iones A^-, en equilibrio con los iones H^+, es, por consiguiente, pequeña. Para mantener el equilibrio, la con-

centración inicial de iones A^- disminuye, porque se combinan con los iones H^+ para formar HA, poco disociado:

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \qquad (2)$$

Los iones hidrógeno necesarios para esta reacción, sólo se pueden obtener por la disociación del agua; simultáneamente, esta disociación produce una cantidad equivalente de iones oxhidrilo. Los iones hidrógeno forman HA y, como consecuencia, la concentración de ion oxhidrilo aumenta y la solución adquiere reacción alcalina. Como resultado final, los aniones de la sal se combinan con los iones hidrógeno del agua, produciendo el ácido débil HA, y la concentración de iones oxhidrilo es mayor que en agua pura.

Es común en las ecuaciones que implican un equilibrio entre sustancias totalmente disociadas y débilmente disociadas o escasamente solubles, escribir los iones de las primeras y las moléculas de las segundas. Así, la ecuación de hidrólisis se escribe:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad (3)$$

También, se puede obtener esta ecuación sumando (1) y (2), puesto que ambos equilibrios deben coexistir.

La reacción entre el ion (o los iones) de una sal y los iones del agua, se llama *hidrólisis.* Antes, la ecuación química se escribía:

$$MA + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA$$

o sea:

$$\textit{Sal} + \textit{Agua} \rightleftharpoons \textit{Base} + \textit{Ácido}.$$

La reacción de la solución depende evidentemente de las concentraciones y de la mayor o menor ionización de MOH y de HA. Esto permite definir la hidrólisis como *la reacción de una sal con el agua, dando un ácido y una base.*

En la hidrólisis de una sal de un ácido fuerte y de una base débil (grupo 3), la concentración inicial de cationes M^+ se reduce por la combinación con los iones oxhidrilo del agua para formar MOH poco ionizado, hasta alcanzar el equilibrio:

$$M^+ + OH^- \rightleftharpoons MOH \qquad (4)$$

La concentración del ion hidrógeno aumenta y la solución adquiere reacción ácida. La hidrólisis se representa en este caso por:

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \qquad (5)$$

Para las sales en que el ácido y la base son débiles (grupo 4), tienen lugar simultáneamente las reacciones:

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \qquad (6)$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (7)$$

La reacción de la solución dependerá, evidentemente, de los valores relativos de las constantes de disociación del ácido y de

la base. Si son iguales, la solución ser neutra; si $K_a > K_b$, será ácida; y si $K_b > K_a$, será alcalina.

Después de haber considerado todos los casos posibles, se puede dar una definición más general de la hidrólisis. La *hidrólisis es la reacción entre uno o varios iones de una sal con los iones del agua*, dando: *a*) un ácido débil o una base débil, o *b*) un ácido débil y una base débil.

I, 19. Constante de hidrólisis y grado de hidrólisis. — *Caso 1. Sal de un ácido débil y una base fuerte.* El equilibrio de una sal MA, en solución, se puede representar por:

$$M^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons M^+ + OH^- + HA$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad (1)$$

Aplicando la ley de acción de masa, se obtiene:

$$\frac{a_{OH^-} \times a_{HA}}{a_{A^-}} = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} \times \frac{f_{OH^-} \cdot f_{HA}}{f_{A^-}} = K_h \qquad (2)$$

donde a, f y [] corresponden respectivamente a las actividades, los factores de actividad y las concentraciones, y K_h es la *constante de hidrólisis.*

Si se admite que la solución es diluída, la actividad del agua no disociada se puede tomar como constante. En las soluciones diluídas la fuerza iónica es pequeña y el factor de actividad del ácido no disociado es aproximadamente igual a uno, y los factores de actividad de ambos iones, OH^- y A^-, son iguales. Entonces, la expresión (2) se reduce a

$$K_h = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} \qquad (3)$$

Que se puede escribir:

$$K_h = \frac{[\text{Base}] \times [\text{Ácido}]}{[\text{Sal no hidrolizada}]} \qquad (4)$$

la base fuerte libre y la sal no hidrolizada están totalmente ionizadas, y el ácido está muy poco disociado.

El *grado de hidrólisis* es la fracción de una molécula gramo hidrolizada, en el equilibrio. Sea 1 mol de sal disuelto en V litros de solución y sea x el grado de hidrólisis. Las concentraciones en molécula gramo o ion gramo por litro, teniendo en cuenta (1), son:

$$\begin{array}{ccccccc} A^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & OH^- & + & HA \\ \dfrac{1-x}{v} & & & & \dfrac{x}{v} & & \dfrac{x}{v} \end{array}$$

Sustituyendo en (3):

$$K_h = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} = \frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)v}$$

Esta expresión permite calcular el grado de hidrólisis a la dilución v, *conociendo la constante de hidrólisis* K_h. Es evidente que al aumentar v, también aumentará el grado de hidrólisis x.

Los dos equilibrios

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

deben coexistir en el equilibrio de hidrólisis:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Por lo que las dos expresiones

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w$$

$$\frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = K_a$$

deben satisfacerse simultáneamente.

$$\frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} = K_h$$

Pero

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+] \times [OH^-] \times [HA]}{[H^+] \times [A^-]} = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} = K_h,$$

de donde

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h \tag{6}$$

$$pK_h = pK_w - pK_a \tag{7}$$

La constante de hidrólisis está, según la expresión (7), relacionada con el producto iónico del agua y con la constante de ionización del ácido. Como K_a varía poco y K_w varía considerablemente con la temperatura, K_h y, en consecuencia, el grado de hidrólisis, estará muy influenciado por la variación de la temperatura.

La concentración de ion hidrógeno de una sal hidrolizada se puede calcular fácilmente. Las cantidades de HA y de iones HO^- formadas como resultado de la hidrólisis son iguales; por esto, en una solución de la sal pura en el agua [HA) = $[OH^-]$, si la concentración de la sal es c moles por litro,

$$\frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c} = K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

y

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{c \cdot K_w}{K_a}} \qquad (8)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{c}} \qquad (9)$$

pues,

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

de donde

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a + \tfrac{1}{2} \log c\, ^*. \qquad (10)$$

La expresión (10) se puede emplear para calcular el pH de una solución de una sal de un ácido débil y de una base fuerte. Así, el pH de una solución 0,05 M de benzoato de sodio está dado por

$$pH = 7{,}0 + 2{,}10 + \tfrac{1}{2}\,(-\,1{,}30) = 8{,}45$$

Para el ácido benzoico, $Ka = 6{,}37 \times 10^{-5}$; $pKa = 4{,}20$. Este cálculo es útil para la elección del indicador que se debe emplear en la titulación de un ácido débil con una base fuerte (ver Sección I, 33).

Ejemplo 11. Calcular: I) la constante de hidrólisis, II) el grado de hidrólisis y III) la concentración de ion hidrógeno de una solución 0,01 M de acetato de sodio a temperatura ambiente:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}82 \times 10^{-5}} = 5{,}5 \times 10^{-10}$$

El grado de hidrólisis, x, está dado por

$$K_h = \frac{x^2}{(1 - x)V}$$

Sustituyendo K_h y $V = 1/c$, por sus valores, se obtiene

$$5{,}5 \times 10^{-10} = \frac{x^2 \times 0{,}01}{(1 - x)}$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado, se obtiene

$$x = 0{,}000235 = 2{,}35 \times 10^{-4} \text{ ó } 0{,}0235\,\%$$

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons H \cdot C_2H_3O_2 + OH^-$$

$$(1 - x)\,\text{mol} \qquad\qquad x\ \text{mol} \qquad x\ \text{mol}$$

Si la solución estuviera totalmente hidrolizada, la concentra-

* Para mantener la forma de expresión se podría escribir $p\,c = -\log c$.

ción del ácido acético producido sería 0,01 *M*. Pero el grado de hidrólisis es 0,0235 %; por esto, la concentración del ácido acético es $2{,}35 \times 10^{-6}$ *M*, que es, también, igual a la concentración producida de ion oxhidrilo, es decir, $pOH = 5{,}63$.

$$pH = 14{,}0 - 5{,}63 = 8{,}37$$

El *p*H, también, se puede calcular mediante la expresión (10):

$$\begin{aligned} pH &= \tfrac{1}{2}\, pK_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a + \tfrac{1}{2} \log c \\ &= 7{,}0 + 2{,}37 + \tfrac{1}{2}\,(-2) = 8{,}37 \end{aligned}$$

Caso 2. Sal de un ácido fuerte y una base débil. El equilibrio de hidrólisis se representa por

$$M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+ \qquad (11)$$

Aplicando la ley de acción de masa como en el *caso 1*, se obtienen las siguientes expresiones:

$$K_h = \frac{[H^+] \times [MOH]}{[M^+]} = \frac{[\text{Ácido}] \times [\text{Base}]}{[\text{Sal no hidrolizada}]} = \frac{K_w}{K_b} = \qquad (12)$$

$$= \frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{x^2\, c}{1-x} \qquad (13)$$

K_b es la constante de disociación de la base. Además, puesto que [MOH] y $[H^+]$ son iguales (ecuación 11),

$$K_h = \frac{[H^+] \times [MOH]}{[M^+]} = \frac{[H^+]^2}{c} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c \,.\, K_w}{K_b}}$$

de donde:

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w - \tfrac{1}{2}\, pK_b - \tfrac{1}{2} \log c \qquad (14)$$

La expresión (14) puede emplearse para el cálculo del *p*H de las soluciones de las sales de ácidos fuertes y de bases débiles. Así, el *p*H de una solución 0,2 *M* de cloruro de amonio es

$$pH = 7{,}0 - 2{,}37 - \tfrac{1}{2}\,(-0{,}70) = 4{,}98$$

Hidróxido de amonio: $K_b = 1{,}85 \times 10^{-5}$; $pK_b = 4{,}74$

Caso 3. Sal de un ácido débil y de una base débil. El equilibrio de hidrólisis se representa por la ecuación

$$M^+ + A^- + H_2O \rightleftarrows MOH + HA \qquad (15)$$

Aplicando la ley de acción de masa y tomando como constante la actividad del agua sin ionizar,

$$K_h = \frac{a_{MOH} \times a_{HA}}{a_{M^+} \times a_{A^-}} = \frac{[MOH] \,.\, [HA]}{[M^+] \,.\, [A^-]} \times \frac{f_{MOH} \,.\, f_{HA}}{f_{M^+} \,.\, f_{A^-}} \qquad (16)$$

Efectuando las aproximaciones corrientes, esto es, suponiendo

que los factores de actividad de las moléculas no disociadas y, lo que es menos justificable (Secc. I, 5)*, que los factores de actividad de los iones sean iguales a 1, se obtiene la siguiente expresión aproximada:

$$K_h = \frac{[MOH] \times [HA]}{[M^+] \times [A^-]} \qquad (17)$$

$$= \frac{[\text{Base}] \times [\text{Ácido}]}{[\text{Sal no hidrolizada}]^2} \qquad (18)$$

Si x es el grado de hidrólisis de 1 mol de la sal disuelta en V litros de solución, entonces, las concentraciones son

$$\underset{\frac{1-x}{v}}{M^+} + \underset{\frac{1-x}{v}}{A^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\frac{x}{v}}{MOH} + \underset{\frac{x}{v}}{HA}$$

Sustituyendo esos valores en (17)

$$K_h = \frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v} \times \frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \qquad (19)$$

El grado de hidrólisis y, como consecuencia el pH, es independiente de la concentración de la solución *.

Como en el *caso 1*, las expresiones

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}, \quad K_b = \frac{[M^+] \times [OH^-]}{[MOH]}$$

se satisfacen simultáneamente por la (15), en el equilibrio de hidrólisis. A partir de las expresiones de K_h (17), K_w, K_a y K_b, se demuestra fácilmente que

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \times K_b} \qquad (20)$$

$$pK_h = pK_w - (pK_a + pK_b) \qquad (21)$$

Esta expresión permite calcular el grado de hidrólisis x, conociendo las constantes de disociación del ácido y de la base.

La concentración de ion hidrógeno en la solución de la sal hidrolizada, se calcula en la forma siguiente:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \times \frac{\frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = K_a \times \frac{x}{(1-x)}$$

* Esto es válido, solamente, cuando se justifica admitir que los coeficientes de actividad sean iguales a 1. Para las soluciones de fuerza iónica apreciable, los coeficientes de actividad de los iones, que son función de la fuerza iónica, ya no se los puede tomar como iguales a 1.

Pero, por la (19)

$$\frac{x}{(1-x)} = \sqrt{K_h}$$

y sustituyendo en la expresión anterior, se tiene

$$[H^+] = K_a \cdot \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b}} \qquad (22)$$

de donde

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a - \tfrac{1}{2}\, pK_b \qquad (23)$$

Si las constantes de ionización del ácido y la base, son iguales, es decir

$$K_a = K_b$$

según la (23) se tiene

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w = 7{,}0$$

y la solución es neutra, aunque la hidrólisis sea considerable. Si $K_a > K_b$, pH < 7 y la solución es ácida; cuando $K_b > K_a$, pH > 7 y la solución tiene reacción alcalina.

El pH de una solución de acetato de amonio está dado por

$$pH = 7{,}0 + 2{,}37 - 2{,}37 = 7{,}0$$

es decir, la solución es neutra.

Por otra parte, en una solución de formiato de amonio

$$pH = 7{,}0 + 1{,}88 - 2{,}37 = 6{,}51$$

Ácido fórmico: $K_a = 1{,}77 \times 10^{-4}$; $pK_a = 3{,}75$

es decir, la solución tiene reacción débilmente ácida.

I, 20. Soluciones reguladoras (buffer). — El pH de una solución de ácido clorhídrico 0,0001 M es igual a 4; pero el pH de esta solución, es extremadamente sensible a la influencia de pequeñísimas cantidades de álcali, que pueden provenir del recipiente de vidrio que la contiene y del amoníaco del aire. Análogamente, una solución de hidróxido de sodio 0,0001 M, cuyo pH es 10, es sensible a cantidades insignificantes del dióxido de carbono atmosférico. Las soluciones acuosas de cloruro de potasio y de acetato de amonio poseen un pH aproximadamente 7. La adición de 1 ml de ácido clorhídrico molar a 1 litro de solución de cloruro de potasio motiva que el pH baje a 3, en tanto que en el caso de la solución de acetato de amonio, la variación es muy pequeña. Se denomina *acción reguladora* (acción "buffer"), a la propiedad que tienen algunas soluciones de mantener prácticamente constante su concentración de ion hidrógeno, aun cuando se les agregue ácido o base en pequeña proporción. La solución que posee tal propiedad, se denomina *solución reguladora* (solución "buffer"). Se dice que posee "acidez de reserva" y "alcalinidad de reserva".

Para la determinación colorimétrica y potenciométrica de la concentración de ion hidrógeno (ver Secc. V, 9 y VI, 12 respectivamente) y, también, para otros fines, se requieren soluciones reguladoras cuyos *p*H sean conocidos (determinados por referencia al electrodo de hidrógeno), que se puedan preparar fácilmente y cuyos *p*H no sean modificados por pequeñas adiciones de álcali o ácido.

Las soluciones reguladoras (*buffer*) contienen comúnmente una mezcla de un ácido o una base débil y una de sus sales. Para comprender la acción reguladora es necesario considerar primero el equilibrio entre un ácido débil y una de sus sales. La disociación de un ácido débil, HA, está dada por

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

y su disociación depende de la concentración y de la constante de disociación K_a:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \times a_{A^-}}{a_{HA}}$$

de donde

$$a_{H^+} = \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \times K_a \qquad (1)$$

donde a_x es la actividad de X. Puede obtenerse un valor aproximado de la expresión sustituyendo las actividades por concentraciones *.

$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a \qquad (2)$$

Este equilibrio tiene lugar en la mezcla de un ácido, HA, y una sal del mismo, por ejemplo, MA. Si la concentración del ácido es c_a y la de la sal es c_s, la concentración del ácido sin disociar es:

$$[HA] = c_a - [H^+]$$

Como la sal se encuentra totalmente ionizada, la concentración del anión (común al ácido y a la sal) será igual a la concentración de la sal más la del ácido ionizado, que es prácticamente igual a la concentración del ion hidrógeno, ya que en una aproximación se puede desestimar la disociación electrolítica del agua:

$$[A^-] = c_s + [H^+]$$

Sustituyendo estos valores en la expresión (2), se tiene

$$[H^+] = \frac{c_a - [H^+]}{c_s + [H^+]} \times K_a \qquad (3)$$

Ésta es una ecuación de segundo grado en $[H^+]$, y se puede resol-

* Se recordará (Secc. I, 5) que en rigor: actividad = concentración × factor de actividad.

ver en la forma corriente. Sin embargo se la simplifica con suficiente aproximación recordando que en una mezcla de un ácido débil y una sal del mismo, la disociación del ácido disminuye por efecto de ion común, y $[H^+]$ se puede desestimar con respecto a c_a y c_s. La expresión (3), entonces, se reduce a:

$$[H^+] = \frac{ca}{cs} \times K_a$$

o

$$[H^+] = \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Sal}]} \times K_a \qquad (4)$$

de donde:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} \qquad [5]$$

De modo similar, para una mezcla de una base débil de constante de disociación K_b y una sal de la misma base de un ácido fuerte, se tiene

$$[OH^-] = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Sal}]} \times K_b \qquad (6)$$

de donde

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Base}]} \qquad (7)$$

Cuando la concentración del ácido es igual a la de la sal, es decir, un ácido que se ha neutralizado la mitad, resulta, según (5), $pH = pK_a$. Así, el pH de una solución de un ácido débil, neutralizado hasta la mitad es igual a *menos* el logaritmo de la constante de disociación del ácido. Para el ácido acético, $K_a = 1{,}82 \times 10^{-5}$ y $pK_a = 4{,}75$, una solución de ácido acético 0,1 *M*, neutralizado hasta la mitad, tiene un pH 4,75. Si se agrega a esa solución una pequeña proporción de un ácido fuerte, los iones hidrógeno, H^+, se combinan con los iones acetato para formar ácido acético, muy poco disociado,

$$H^+ + C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons H . C_2H_3O_2$$

Análogamente, si se agrega una base fuerte, en una pequeña proporción, los iones oxhidrilo, OH^-, se combinan con los iones hidrógeno que provienen de la disociación del ácido acético y forman agua no ionizada; se altera así el equilibrio y se disocia más ácido acético para reemplazar los iones hidrógeno, H^+, que se han eliminado. En ambos casos, las concentraciones del ácido acético y del ion acetato (o sea, de la sal) no varían apreciablemente. Se deduce de la expresión (5) que el pH de la solución quedará prácticamente sin modificarse.

La solución que contiene iguales concentraciones de ácido y de sal, o sea, la solución de un ácido del que se ha neutralizado la mitad, posee el máximo de capacidad reguladora (capa-

cidad *buffer*). Otras mezclas también poseen una considerable capacidad reguladora; pero, el pH difiere del que tiene el ácido del que se ha neutralizado la mitad. Así, en una solución de un ácido del que se ha neutralizado una cuarta parte

$$[\text{Ácido}] = 3\,[\text{Sal}]$$
$$p\text{H} = pK_a + \log 1/3 = pK_a + \bar{1},52 = pK_a - 0,48$$

Para un ácido del que se han neutralizado tres cuartas partes del mismo

$$[\text{Sal}] = 3\,[\text{Ácido}]$$
$$p\text{H} = pK_a + \log 3 = pK_a + 0,48$$

En general, se puede establecer que la capacidad reguladora es aceptable para mezclas comprendidas entre las relaciones 1 de ácido: 10 de sal y 10 de ácido: 1 de sal. Las soluciones reguladoras que se pueden obtener mediante el empleo de un ácido débil, cubren aproximadamente la zona de pH definida por:

$$p\text{H} = pK_a \pm 1$$

la concentración del ácido que se emplea corrientemente es del orden de 0,05 á 0,2 molar. Consideraciones similares corresponden a mezclas reguladoras obtenidas con bases débiles.

La preparación de una solución reguladora de un pH determinado, es sencilla si se dispone de un ácido (o una base) con una constante de disociación apropiada. Se obtienen pequeñas variaciones en el pH, modificando la relación entre las concentraciones del ácido y de la sal. Soluciones reguladoras así obtenidas, figuran en la Tabla VII.

No debe interpretarse erróneamente la expresión (5), que establece que la concentración del ion hidrógeno en una solu-

TABLA VII. pH DE SOLUCIONES REGULADORAS DE ÁCIDO ACÉTICO —ACETATO DE SODIO *

10 ml de mezcla de x ml de ácido acético 0,2 M e y ml de acetato de sodio 0,2 M

Ácido acético (x ml).	*Acetato de sodio* (y ml).	pH
9,5	0,5	3,42
9,0	1,0	3,72
8,0	2,0	4,05
7,0	3,0	4,27
6,0	4,0	4,45
5,0	5,0	4,63
4,0	6,0	4,80
3,0	7,0	4,99
2,0	8,0	5,23
1,0	9,0	5,57
0,5	9,5	5,89

* Ver apéndice, Secc. *A, 10*. x ml + y ml = 10 ml.

ción reguladora (formada por un ácido débil y una sal del mismo ácido y de una base fuerte) depende de la relación entre las concentraciones del ácido y de la sal, y de K_a, y no de las concentraciones; es decir, que el pH de una mezcla reguladora no varía por dilución con agua. Esto es tan sólo aproximado y no rigurosamente exacto. Al deducir la expresión (2), las concentraciones han sustituído a las actividades, admisible solamente para soluciones diluídas. Teóricamente, la expresión que rige la actividad de ion hidrógeno es

$$a_{H^+} = \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \times K_a = \frac{c \; . \; f_a}{c_s \; . \; f_{A^-}} \times K_a \qquad (8)$$

donde a y f corresponden a las actividades y factores de actividad, respectivamente, de lo indicado por el subíndice. El factor de actividad f_a de un ácido no disociado es aproximadamente igual a uno, en una solución acuosa diluída. La expresión (8) se transforma en

$$a_{H^+} = \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Sal}] \times f_{A^-}} \times K_a \qquad (9)$$

de donde

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} + \log f_{A^-} \qquad (10)$$

De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel-Onsager, el factor de actividad de un ion, f_i, en solución acuosa a 25°C, está dado por

$$\log f_i = - \frac{0{,}505 \; Z_i^2 \; \mu^{0,5}}{1 + A \; \mu^{0,5}} + B\mu$$

donde Z_i es la valencia del ion, μ es la fuerza iónica de la solución y A y B son constantes. Esta expresión se puede escribir también en la forma siguiente:

$$\log f_i = - 0{,}505 \; Z_i^2 \; \mu^{0,5} + cu$$

donde C es una constante aproximadamente igual a 0,505 $Z_i^2 A + B$, y que, corrientemente, tiene un valor comprendido entre 0,2 y 1,5. Sustituyendo $\log f_{A^-}$ en (10), se tiene:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} - 0{,}505 \; Z_i^2 \; \mu^{0,5} + cu \qquad (11)$$

El factor de actividad de un ion, f_{A^-}, generalmente aumenta al disminuir la concentración, de manera que cuando se diluye una solución reguladora, f_{A^-} aumenta, y, en consecuencia, a^{H+} disminuye, según (9). En la práctica, para la mayoría de los casos, la variación es pequeña, pero en trabajos de precisión se la debe tener en cuenta.

El agregado de sales a una solución reguladora, modifica la fuerza iónica y como consecuencia el pH, según (11). Riguro-

samente considerado, para todas las soluciones reguladoras, debe tenerse en cuenta la fuerza iónica.

Las soluciones reguladoras no son únicamente mezclas de ácidos monobásicos o bases monoácidas y sus sales. Se emplean también mezclas de sales de ácidos polibásicos, por ejemplo: $Na\,H_2\,PO_4$ y $Na_2\,HPO_4$. La sal NaH_2PO_4, se diciosa totalmente:

$$Na\,H_2\,PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2\,PO_4^-$$

El ion $H_2\,PO^-_4$ actúa como un ácido monobásico:

$$H_2\,PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + H\,PO_4^{--}$$

cuya constante K (que es la K_2 del ácido fosfórico) es $6{,}2 \times \times 10^{-8}$ y $pK = 7{,}2$. El agregado de la sal $Na_2\,H\,PO_4$ se comporta como el agregado de iones acetato a una solución de ácido acético, ya que el ion $H\,PO_4^{--}$ prácticamente no se disocia, pues la ionización terciaria del ácido fosfórico:

$$H\,PO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$$

es muy pequeña ($K_3 = 5 \times 10^{-13}$). Por esto, mezclas de $Na\,H_2\,PO_4$ y $Na_2\,HPO_4$, son soluciones reguladoras efectivas para $p\text{H} = pK \pm 1 = 7{,}2 \pm 1{,}0$.

Las soluciones reguladoras tienen diversas aplicaciones en el análisis cuantitativo. Muchas precipitaciones se efectúan entre límites determinados de *p*H. Véanse ejemplos en Separaciones, Secc. *I, 61*, y al tratar diversos casos particulares. Las soluciones reguladoras se emplean también en la determinación colorimétrica de *p*H mediante indicadores (Secc. I, 9).

VOLUMETRÍA

En las páginas anteriores, se han visto algunos temas teóricos, necesarios para comprender los métodos del análisis cuantitativo, tanto gravimétrico como volumétrico. Ahora se darán las bases teóricas del análisis volumétrico o volumetría, dejándose, para más adelante, un estudio similar sobre la gravimetría (Secc. *I, 54*).

I, 21. La volumetría, o análisis químico cuantitativo por medición de volúmenes, consiste esencialmente en determinar el volumen de una solución de concentración conocida (solución valorada), que se requiere para la reacción cuantitativa, con un volumen dado de solución de la sustancia en análisis. La solución de concentración conocida en equivalentes gramo por

litro (ver Secc. I, 23) se denomina *solución valorada*. La cantidad de la sustancia que se determina se calcula conociendo el volumen de la solución valorada empleada y aplicando las leyes de la equivalencia química.

La solución valorada se agrega corrientemente, mediante una *bureta*. La operación de agregar la solución valorada hasta que la reacción sea cuantitativa (hasta el punto final) se denomina *titulación*; y se dice que se *titula* la sustancia que así se determina. El *punto final de la titulación* se reconoce visualmente, como regla general, por algún cambio característico, nítido, que no deja lugar a dudas, dado por la misma solución valorada (por ejemplo, permanganato de potasio) o, más frecuentemente, por un reactivo auxiliar, denominado *indicador*. Cuando la reacción entre la sustancia en análisis y la solución valorada, ha llegado a ser cuantitativa, el indicador produce un cambio visualmente nítido, ya sea por una modificación del color o la aparición de un enturbiamiento en la solución que se titula.

En una titulación ideal el *punto final* coincide con el punto final teórico de equivalencia o estequiométrico. En la práctica, hay una pequeña diferencia entre ambos, llamada *error de titulación*. Siempre se elegirá el indicador y las condiciones experimentales, de modo que el *error de titulación* sea lo más pequeño posible.

Para que una reacción química pueda emplearse en volumetría, debe reunir las siguientes condiciones:

1. Debe ser una reacción simple, libre de reacciones secundarias, que se pueda representar por una ecuación química; la sustancia que se determina debe reaccionar cuantitativamente con el reactivo en relación estequiométrica o de equivalencia química.

2. La reacción debe ser prácticamente instantánea, es decir, de muy alta velocidad. La mayoría de las reacciones interiónicas cumplen con esta condición. En algunos casos, mediante el agregado de un *catalizador* se aumenta la velocidad de la reacción.

3. Debe poderse establecer el punto final de la titulación muy próximo al punto de equivalencia, por un cambio nítido de alguna propiedad física o química.

4. De preferencia se debe disponer de un indicador que, por un cambio visualmente perceptible (color o formación de un precipitado), permita establecer el punto final de la reacción. Si no se posee un indicador apropiado, el punto final de la titulación se puede determinar: *a)* por la variación del potencial durante la titulación, de un electrodo indicador respecto de

un electrodo de referencia, *titulación potenciométrica* (ver Cap. VI); b) por la variación, durante la titulación, de la conductancia eléctrica de la solución, *titulación conductimétrica* (ver Cap. VII); y *c*) por la variación, durante la titulación, de la intensidad de la corriente (corriente de difusión) para una diferencia de potencial determinada, que pasa entre un electrodo indicador (electrodo polarizable, por ejemplo, electrodo gotero de mercurio) y un electrodo de referencia no polarizable, (por ejemplo, electrodo de calomel saturado) *titulación amperométrica* (ver Cap. IX)*.

Los métodos volumétricos poseen, corrientemente, gran exactitud (1 por 1000) y tienen algunas ventajas con respecto a los métodos gravimétricos. Requieren aparatos sencillos, frecuentemente evitan largas y difíciles separaciones y, además, son generalmente rápidos. Para efectuar un análisis volumétrico se requiere: I) Recipientes calibrados (buretas, pipetas y matraces aforados. (Ver Secc. *II, 20-22*); II) reactivos de pureza conocida, para la preparación de soluciones valoradas; III) Un indicador u otro medio apropiado (ver Secc *I, 53*) para establecer el punto final de la titulación.

I, 22. Clasificación de las reacciones empleadas en volumetría. — Las reacciones empleadas en volumetría, pertenecen a dos tipos principales:

a) Aquellas en las que no hay cambios de valencia y son tan sólo combinaciones interiónicas **.

b) Reacciones de oxidación-reducción, involucran cambios de valencia, o dicho en otra forma, transferencias de electrones ***.

Conviene dividir ambos tipos en tres clases principales.

1. *Reacciones de neutralización, acidimetría y alcalimetría.* — A esta clase pertenecen, la titulación de bases libres, o formadas por hidrólisis de sales de ácidos débiles, con un ácido valorado *(acidimetría)* y la titulación de ácidos libres, o formados por hidrólisis de sales de bases débiles, con un álcali valorado *(alcalimetría)*. Estas reacciones implican la combinación de iones hidrógeno y oxhidrilo, para formar agua.

2. *Reacciones de precipitación y de formación de complejos.* — Comprenden la combinación de iones, excluída la del hidrógeno con el oxhidrilo, para formar un precipitado, como por

* Se emplean métodos físico-químicos, para establecer el punto final de titulación, cuando con un indicador no se pueda obtener suficiente exactitud por no ser nítidamente perceptible la modificación que experimenta, debido a que la solución en análisis sea coloreada o turbia; a la dilución de la solución valorada; o bien a que no se disponga de un indicador adecuado que determine el punto final suficientemente próximo al punto de equivalencia y, en forma general, a cualquier otra causa que interfiera en su empleo. *(N. del T.)*

** No se forman nuevos iones. *(N. del T.)*

*** Se forman nuevos iones.

ejemplo, la titulación de plata con solución de cloruro (Secc. *III, 24*), o bien, un ion complejo, como en la titulación de cianuro con solución de nitrato de plata Secc. *III, 41*):

3. *Reacciones de oxidación-reducción.* — En esta clase se agrupan todas aquellas reacciones que involucran un cambio del número de oxidación (Secc. *I, 23*) o transferencia de electrones (Secc. *I, 23*) entre las sustancias reaccionantes. Se emplean soluciones valoradas de sustancias oxidantes o reductoras. Los principales oxidantes son: permanganato de potasio, dicromato de potasio, sulfato cérico, sulfato mangánico, yodo, yodato de potasio, bromato de potasio y cloramina T. Los reductores empleados frecuentemente son: compuestos ferrosos y estannosos, tiosulfato de sodio, óxido arsenioso, y cloruro o sulfato titanoso.

I, 23. Pesos equivalentes. Soluciones normales. — Solución valorada es la que contiene un peso conocido del reactivo en un volumen definido de solución; es decir, posee una concentración conocida. *Solución molar* es la que contiene una molécula gramo o mol, del reactivo, en un litro de solución. *Solución normal* es la que contiene un equivalente gramo *, del reactivo, por litro de solución.

Las soluciones normales se representan agregando *N* después de la fórmula de la sustancia. También se emplean frecuentemente soluciones, normal-medio, normal-quinto, normal-décimo y normal-centésimo; se las representa, en forma abreviada, por $N/2$ ó $0{,}5\,N$; $N/5$ ó $0{,}2\,N$; $N/10$ ó $0{,}1\,N$ y $N/100$ ó $0{,}01\ N$ respectivamente **.

La definición anterior de solución normal emplea el término "equivalente gramo" que depende de la reacción y como es difícil dar con precisión una definición de "equivalente gramo" aplicable a cualquier reacción, este tema se tratará a continuación con cierto detalle. Debe recordarse que un mismo compuesto puede tener distintos pesos equivalentes en diferentes reacciones químicas. Por eso, una *misma solución* puede tener distinta normalidad según sea la reacción en que se la emplee.

Reacciones de neutralización. El *equivalente gramo de un ácido* es el peso del mismo que contiene un átomo gramo de hidrógeno reemplazable, es decir, 1,008 g (más exactamente 1,0078 g). El equivalente gramo de un ácido monobásico como

* En algunos casos, *peso equivalente* y *peso molecular* se emplean como sinónimos de los términos *equivalente gramo* y *molécula gramo* respectivamente, omitiéndose el término gramo, dándolo por sobreentendido, aunque en rigor, los primeros son números abstractos que representan una relación entre masas, y los últimos corresponden a una cantidad determinada de sustancia. *(N. del T.)*

** Se prefiere emplear fracciones decimales, por ejemplo: $0{,}1\,N$; $0{,}2\,N$; etc. La *N* debe ser en bastardilla para diferenciarla del símbolo del nitrógeno, N. *(N. del T.)*

el clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico, nítrico, perclórico o acético, es igual a la molécula gramo. Una solución normal de un ácido monobásico contiene una molécula gramo (ó 1 mol) en un litro de solución. El equivalente gramo de un ácido dibásico (por ejemplo, sulfúrico u oxálico), o el de un ácido tribásico (por ejemplo, fosfórico) es un medio o un tercio de su peso molecular, respectivamente.

El *peso equivalente gramo de una base*, es el peso de la misma que contiene 17,008 g de grupo hidroxilo ionizable, pues 17,008 g de oxhidrilo equivalen a 1,008 g de hidrógeno. Los equivalentes gramo de los hidróxidos de sodio, de potasio y de amonio, son iguales a 1 mol; los de los hidróxidos de calcio, de estroncio y de bario, son iguales a medio mol.

Las sales de bases fuertes y ácidos débiles tienen, en solución acuosa, reacción alcalina, debido a la hidrólisis (Secc. *I, 18*). El carbonato de sodio, al titularlo con ácido clorhídrico, empleando heliantina como indicador, reacciona según la ecuación:

$$2\,H^+ + CO_3^{--} = H_2CO_3$$

$$2\,HCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O\,,$$

por lo que el equivalente gramo es medio mol. El bórax, en condiciones similares, reacciona según la ecuación

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 2\,HCl = 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3 + 5\,H_2O$$

por lo que el equivalente gramo es medio mol.

Reacciones de precipitación. El equivalente gramo, es el peso de la sustancia que contiene o reacciona con un átomo gramo de un catión monovalente (equivalente a 1,008 g de hidrógeno) o con medio átomo gramo de un catión bivalente, etcétera. Para un catión, el equivalente gramo es igual al ion gramo dividido por la valencia. Para una sustancia que reacciona con un catión, el equivalente gramo es el peso de la misma, que reacciona con un equivalente gramo del catión. Sólo los iones de una sal intervienen en las reacciones de precipitación.

El *equivalente gramo de una sal*, en una reacción de precipitación, es el mol de la sal dividido por la valencia total del *ion reaccionante*. Así, el equivalente gramo del nitrato de plata en la valoración de cloruro es un mol.

En una reacción en que se forman complejos, el valor del equivalente gramo se deduce fácilmente de la ecuación iónica que corresponde a la reacción. Así, el equivalente gramo del cianuro de potasio, en la valoración con iones plata, es dos moles, pues la ecuación que corresponde a la reacción es

$$2\,CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

Reacciones de oxidación-reducción. El equivalente gramo de un oxidante o de un reductor se puede definir, como el peso que contiene, o reacciona con 1,008 g de hidrógeno "activo", o con 8,000 g de oxígeno "activo". Se les llama "activos" porque actúan en la oxidación o reducción· El oxígeno "activo" se calcula mediante una ecuación *hipotética.* Para calcular el equivalente del permanganto de potasio, en solución ácida:

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5\ O$$

$2KMnO_4$ dan 5 átomos de oxígeno "activo", que reaccionan con el reductor; por esto, el equivalente gramo del permanganato de potasio es un quinto de mol.

Para el dicromato de potasio en solución ácida, la ecuación hipotética es

$$K_2\,Cr_2\,O_7 = K_2\,O + Cr_2\,O_3 + 3\ O$$

El equivalente del dicromato de potasio es un sexto de mol. Esta forma elemental de calcular el equivalente de un compuesto en una reacción de oxidación-reducción, es de aplicación limitada, pero resulta útil para los principiantes.

Métodos más generales para el cálculo del equivalente gramo se basan en:

a) el número de electrones que intervienen en la ecuación iónica parcial que corresponde a la reacción, y

b) en el cambio del *número de oxidación* del elemento oxidante o del reductor, que modifica su estado de oxidación. Ambos métodos se verán a continuación con cierto detalle.

En análisis cuantitativo, la mayoría de las reacciones se efectúan en solución acuosa, es decir, son reacciones iónicas. Por eso, se limitará el estudio de la oxidación-reducción a las reacciones iónicas. La oxidación de cloruro ferroso por el cloro, en solución acuosa, se puede representar por la ecuación:

$$2\ Fe\,Cl_2 + Cl_2 = 2\ Fe\,Cl_3$$

o, iónicamente:

$$2\ Fe^{++} + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ Fe^{+++} + 2\ Cl^-$$

El ion ferroso, Fe^{++}, se transforma en el ion férrico, Fe^{+++} (oxidación), y la molécula neutra de cloro, en iones cloruro, Cl^-, cargados negativamente (reducción). De acuerdo con la teoría electrónica de la constitución de la materia, en la transformación de Fe^{++} en Fe^{+++} se pierde un electrón, y en la de la molécula neutra de cloro, en iones cloruro, se ganan dos electrones. En forma general, para las reacciones en solución, la oxidación implica la pérdida de electrones, como en

$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$

y la reducción consiste en una ganancia de electrones, como en

$$Cl_2 + 2\ \varepsilon \rightleftharpoons 2\ Cl^-$$

En las reacciones de oxidación-reducción los electrones se transfieren del reductor al oxidante. Esto permite dar las definiciones siguientes:

La *oxidación* consiste en la pérdida de uno o más electrones por átomos o iones.

La *reducción* consiste en la ganancia de uno o más electrones por átomos o iones.

Un *oxidante* gana electrones y se reduce a un estado de menor valencia.

Un *reductor* pierde electrones y se oxida a un estado de mayor valencia.

Los oxidantes que interesan en el análisis cuantitativo son: permanganato de potasio, dicromato de potasio, sulfato cérico, sulfato mangánico, yodo, bromato de potasio, yodato de potasio y cloramina T.

Los reductores son: sulfato ferroso, hierro metálico, tiosulfato de sodio, arsenito de sodio u óxido arsenioso, ácido oxálico, cloruro o sulfato titanoso, sulfato vanadoso y sulfato cromoso.

En todas las reacciones de oxidación-reducción (o procesos *redox*) hay una sustancia reaccionante que se oxida y otra que se reduce, puesto que las dos reacciones se complementan entre sí y son simultáneas; una no puede tener lugar sin que suceda la otra. El reactivo que se oxida se denomina agente reductor o, simplemente, *reductor*, y el que se reduce agente oxidante u *oxidante*. El estudio de los cambios electrónicos, del oxidante y del reductor, es la base del *método del ion-electrón* para ajustar ecuaciones iónicas; fué estudiado en detalle por Jette y La Mer en 1927.

Para ajustar una ecuación iónica por el método del ion-electrón, la ecuación se divide en dos ecuaciones parciales ajustadas, que representan la oxidación y la reducción, respectivamente. Debe recordarse que las reacciones se producen en solución acuosa, de modo que, además de los iones que provienen de los oxidantes y reductores, también se encuentran moléculas de agua, H_2O, iones hidrógeno, H^+, y oxhidrilo, OH^-, que se pueden utilizar para ajustar las ecuaciones iónicas parciales. La variación unitaria de una oxidación o de una reducción es un electrón que se representa por ε. Para comprender mejor la aplicación de este método, se verá primero la reacción entre cloruro férrico y cloruro estannoso, en solución acuosa. La ecuación iónica parcial no ajustada de reducción es:

$$Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} \qquad \text{(no ajustada)} \qquad (1)$$

y la de oxidación es:

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} \qquad \text{(no ajustada)} \qquad (2)$$

Las ecuaciones se deben ajustar no solamente con respecto al

número y clase de átomos, sino, también eléctricamente, es decir, que la carga eléctrica total debe ser la misma en ambos miembros. La ecuación (1) se puede ajustar agregando un electrón en el miembro de la izquierda:

$$Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons Fe^{++} \quad (1')$$

y la ecuación (2) agregando dos electrones en el de la derecha:

$$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2\,\varepsilon \quad (2')$$

Estas ecuaciones parciales se deben multiplicar por coeficientes tales que resulten iguales los números de electrones tomados por una reacción y los liberados en la otra. Así, la ecuación (1') se debe multiplicar por dos y la (2') por uno:

$$2\,F^{+++} + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Fe^{++} \quad (1'')$$

$$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2\,\varepsilon \quad (2'')$$

Sumando ordenadamente (1'') y (2''), se obtiene:

$$2\,Fe^{+++} + Sn^{++} + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Fe^{++} + Sn^{++++} + 2\,\varepsilon$$

y eliminando los electrones en ambos miembros, se obtiene la ecuación iónica:

$$2\,Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftharpoons 2\,Fe^{++} + Sn^{++++}$$

Debe recordarse que todos los electrólitos fuertes se ionizan totalmente; por esto, solamente deben figurar en la ecuación los iones reaccionantes y los que resulten de la reacción, y que las sustancias que sólo están escasamente ionizadas, tales como H_2O o que son muy poco solubles en agua y que, por eso, sólo producen una pequeña concentración de iones, por ejemplo, el AgCl y el $BaSO_4$, en general, se escriben en la forma molecular, pues la mayor parte de esas sustancias, está en ese estado.

Para aplicar el método del ion-electrón se siguen las siguientes reglas:

a) Se establecen los productos de reacción.

b) Se da la ecuación parcial de reducción.

c) Se da la ecuación parcial de oxidación.

d) Se multiplica cada ecuación parcial por factores tales que, cuando se las sume, el número de electrones que figuran en ambos miembros sean iguales y así se los puede eliminar.

e) Se suman las ecuaciones parciales y se eliminan las sustancias que aparezcan en ambos miembros de la ecuación.

Se dan a continuación algunos ejemplos.

Reacción I. Reducción del permanganato de potasio, por el sulfato ferroso en presencia de ácido sulfúrico diluído.

La primera ecuación parcial (reducción) es

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{++} \quad \text{(no ajustada)}$$

Para ajustarla atómicamente se necesitan 8 H^+:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{++} + 4\ H_2O \quad \text{(no ajustada)}$$

y para ajustarla eléctricamente se requieren 5 ε en el miembro de la izquierda

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ \varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4\ H_2O$$

La segunda ecuación parcial (oxidación) es

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} \qquad \text{(no ajustada)}$$

Para ajustarla eléctricamente, se debe agregar un electrón al miembro de la derecha, o quitar un electrón del miembro de la izquierda:

$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$

Ahora bien, como las ganancias y pérdidas de electrones deben ser iguales, un ion permanganato toma 5 ε, y un ion ferroso libera un electrón; por esto, las dos reacciones parciales tienen lugar en la relación de 1:5

$$\begin{array}{rl} & MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ \varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4\ H_2O \\ 5 \times & Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon \\ \hline & MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{++} = Mn^{++} + 5\ Fe^{+++} + 4\ H_2O \end{array}$$

Reacción II. Reducción del dicromato de potasio, por el yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico diluído.

En forma similar al caso anterior, se tiene

$$Cr_2\ O_7^{--} \rightarrow Cr^{+++} \qquad \text{(no ajustada)}$$

$$Cr_2\ O_7^{--} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{+++} + 7\ H_2O \quad \text{(no ajustada)}$$

Para ajustarla eléctricamente, se deben agregar 6 ε al miembro de la izquierda:

$$Cr_2\ O_7^{--} + 14\ H^+ + 6\ \varepsilon \rightleftarrows 2\ Cr^{+++} + 7\ H_2O$$

Las distintas etapas en la deducción de la segunda ecuación parcial son

$$I^- \rightarrow I_2$$
$$2\ I^- \rightarrow I_2$$
$$2\ I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\ \varepsilon$$

Un ion dicromato toma 6 ε, y dos iones de yoduro liberan 2 ε; por eso, las dos reacciones parciales tienen lugar en la relación de 1 a 3.

$$\begin{array}{rl} & Cr_2\ O_7^{--} + 14\ H^+ + 6\ \varepsilon \rightleftharpoons 2\ C^{+++} + 7\ H_2O \\ 3 \times & 2\ I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\ \varepsilon \\ \hline & Cr_2\ O_7^{--} + 14\ H^+ + 6\ I^- = 2\ Cr^{+++} + 3\ I_2 + 7\ H_2O \end{array}$$

Con las ecuaciones iónicas parciales, se calculan los equivalentes gramo. Así, en la reacción de oxidación-reducción

$$H \rightleftharpoons H^+ + \varepsilon$$

corresponde un electrón, ε, por átomo de hidrógeno, lo que

equivale a un Faradio (96.500 culombios), por equivalente gramo de hidrógeno. Si se conoce la variación del número de electrones por ion, en una reacción de oxidación-reducción, se puede calcular el equivalente gramo del oxidante y del reductor. El *equivalente gramo de un oxidante o de un reductor* es igual al peso molecular del mismo dividido por el número de electrones que por molécula se gana o pierde en la reacción.

Las ecuaciones parciales de cuatro reacciones típicas se dan a continuación:

Ecuación parcial	*Equiv. ion*	*Equiv. sal*
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ \varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4\ H_2O$	$MnO_4^-/5$	$KMnO_4/5$
$Cr_2O_7^{--} + 14\ H^+ + 6\ \varepsilon \rightleftarrows 2\ Cr^{+++} + 7\ H_2O$	$Cr_2O_7^{--}/6$	$K_2Cr_2O_7/6$
$Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$	$Fe^{++}/1$	$FeSO_4/1$
$C_2O_4^{--} \rightleftarrows 2\ CO_2 + 2\ \varepsilon$	$C_2O_4^{--}/2$	$H_2C_2O_4/2$

Por resultar de utilidad en la práctica, se reúnen en la Tabla VIII, las ecuaciones parciales, de los oxidantes y reductores comunes.

TABLA VIII. ECUACIONES IÓNICAS USADAS EN EL CÁLCULO DE LOS EQUIVALENTES GRAMO DE OXIDANTES Y REDUCTORES

Sustancia	*Ecuación iónica parcial*
	OXIDANTES
Permanganato de potasio (ácido)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$
Permanganato de potasio (neutro o débilmente alcalino)	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\varepsilon \rightleftharpoons MnO_2 + .OH^-$
Permanganato de potasio (fuertemente alcalino)	$MnO_4^- + \varepsilon \rightleftharpoons MnO_4^{--}$
Dicromato de potasio	$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons 2Cr^{+++} + 7H_2O$
Sulfato cérico	$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$
Cloro	$Cl_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2Cl^-$
Bromo	$Br_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2Br^-$
Yodo	$I_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2I^-$
Cloruro férrico	$Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons Fe^{++}$
Bromato de potasio	$BrO_3^- + 6H^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$
Yodato de potasio	$IO_3^- + 6H^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$
Hipoclorito de sodio	$ClO^- + H_2O + 2\varepsilon \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2H_2O$
Dióxido de manganeso	$MnO_2 + 4H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$
Bismutato de sodio	$BiO_3^- + 6H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons Bi^{+++} + 3H_2O$
Ácido nítrico (conc.).	$NO_3^- + 2H^+ + \varepsilon \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$
Ácido nítrico (dil.).	$NO_3^- + 4H^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons NO + 2H_2O$

Sustancia	*Ecuación iónica parcial*
	REDUCTORES
Hidrógeno	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2\varepsilon$
Cinc	$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\varepsilon$
Sulfuro de hidrógeno	$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S + 2\varepsilon$
Ácido yodhídrico	$2IH \rightleftharpoons 2I^- + 2H^- + 2\varepsilon$
Ácido oxálico	$C_2O_4^{--} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2\varepsilon$
Sulfato ferroso	$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + 2\varepsilon$
Ácido sulfuroso	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{--} + 4H^+ + 2\varepsilon$
Tiosulfato de sodio	$2S_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + 2\varepsilon$
Sulfato titanoso	$Ti^{+++} \rightleftharpoons Ti^{++++} + 2\varepsilon$
Cloruro estannoso	$Sn^{++} \rightleftharpoons S^{++++} + 2\varepsilon$
Cloruro estannoso (en presencia de ácido clorhídrico)	$Sn^{++} + 6Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{--} + 2\varepsilon$
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 \rightleftharpoons 2H^+ + O_2 + 2\varepsilon$

El otro método, que es de valor práctico para calcular equivalentes gramo, es el *método del número de oxidación.* Se admite que ya se conoce el significado de *número de oxidación* y de su empleo, para ajustar ecuaciones de oxidación-reducción *.

El *equivalente gramo de un oxidante* se calcula por el cambio del *número de oxidación* que experimenta el elemento que se reduce.

El equivalente gramo de un oxidante, en una reacción determinada, es igual a la molécula gramo, de dicha sustancia, dividida por el cambio total que experimenta el número de oxidación del elemento que se reduce. Así, en la reducción del permanganato de potasio a sal manganosa, en solución de ácido sulfúrico diluído:

$$\overset{+1}{K}\ \overset{+7}{Mn}\ \overset{-8}{O_4} \rightarrow \overset{+2}{Mn}\ \overset{+6}{S}\ \overset{-8}{O_4}$$

el número de oxidación del manganeso pasa de + 7 a + 2, o sea, que experimenta un cambio de 5 unidades. El equivalente gramo es 1/5 de mol. Análogamente, en la reducción del dicromato de potasio en solución ácida,

$$\overset{+2}{K_2}\ \overset{+12}{Cr_2}\ \overset{-14}{O_7} \rightarrow \overset{+6}{Cr_2}\overset{-6}{(SO_4)_3}$$

el número de oxidación de *dos átomos* de cromo pasa de + 12 a + 6, o sea, experimenta un cambio de 6 unidades. El equivalente gramo del $K_2Cr_2O_7$ es 1/6 de mol.

Para calcular el equivalente gramo de un oxidante, se divide la molécula gramo por el cambio total del número de oxidación que experimenta, por molécula, el elemento que se reduce.

* Este tema se puede consultar en *Text Book of Qualitative Chemical Analysis,* A. I. Vogel. 3ª Ed., Longmans, Green and Co. o en su versión castellana: *Química Analítica Cualitativa.* Editorial Kapelusz, 1953.

El *equivalente gramo de un reductor* se calcula similarmente por el cambio del número de oxidación que experimenta el elemento que se oxida. En la transformación del sulfato ferroso a sulfato férrico

$$\overset{+2}{2}\ \overset{-2}{(FeSO_4)} \rightarrow \overset{+6}{Fe_2}\ \overset{-6}{(SO_4)_2}$$

el cambio del número de oxidación *por átomo* de hierro es de $+2$ a $+3$ $(6/2 = 3)$, o sea de 1 unidad; por eso el equivalente gramo del sulfato ferroso es igual a 1 mol.

Otra reacción de importancia práctica, es la oxidación del ácido oxálico a dióxido de carbono y agua:

$$\overset{+2}{H_2}\ \overset{+6}{C_2}\ \overset{-8}{O_4} \rightarrow \overset{+4}{2}\ \overset{-4}{CO_2}$$

El cambio en el número de oxidación de dos átomos de carbono es de $+6$ a $+8$ $(2 \times 4 = 8)$, o sea de 2 unidades. El equivalente gramo de ácido oxálico es igual a 1/2 mol.

En general se puede establecer:

1) El equivalente gramo de un elemento que interviene en una reacción de oxidación-reducción (redox) es el peso atómico dividido por el cambio del número de oxidación.

2) Cuando un átomo, en una molécula, experimenta un cambio en el número de oxidación (oxidación o reducción), el equivalente gramo de la sustancia es igual a la modécula gramo dividida por el cambio que experimenta en el número de oxidación del elemento que se oxida o que se reduce. Si interviene más de un átomo del elemento que se oxida o reduce, la molécula gramo se divide por el cambio total del número de oxidación.

Por ser de utilidad práctica, se reúnen en la Tabla IX un conjunto de oxidantes y reductores comunes, dándose, además, las transformaciones que experimentan en las reacciones en que actúan.

Se puede, ahora, comprender más claramente por qué los equivalentes gramo de algunas sustancias dependen de la reacción en que intervienen.

Como ejemplos, se verán dos casos comunes.

Una solución normal de sulfato ferroso, $FeSO_4 . 7\,H_2O$, tiene un equivalente gramo de 1 mol cuando se la emplea como reductor, y de ½ mol cuando se la emplea en una reacción de precipitación. Una solución de sulfato ferroso normal como precipitante es 0,5 *N* como reductor.

El tetraoxalato de potasio, $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$, tiene tres átomos de hidrógeno reemplazables; su equivalente gramo, al actuar como ácido en reacciones de neutralización, es igual a 1/3 de la molécula gramo.

$$KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O + 3KOH = 2K_2C_2O_4 + 5H_2O$$

Tabla IX. Oxidantes y reductores

Oxidantes

Sustancia	*Radical o elemento que se reduce*	*N. de O. del elemento que se reduce*	*Producto de la reducción*	*N. de O. del elemento reducido*	*Disminución del N. de O.*	*Ganancia de electrones*
$KMnO_4$ (ácido)	MnO_4^-	+ 7	Mn^{++}	+ 2	5	5
$KMnO_4$ (neutro o alcalino)	MnO_4^-	+ 7	MnO_2	+ 4	3	3
$KMnO_4$ (fuertemente alcal.)	MnO_4^-	+ 7	MnO_4^{--}	+ 6	1	1
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{--}$	+ 6	Cr^{+++}	+ 3	3	3
HNO_3 (dil.)	NO_3^-	+ 5	NO	+ 2	3	3
HNO_3 (conc.)	NO_3^-	+ 5	NO_2	+ 4	1	1
Cl_2	Cl	0	Cl^-	— 1	1	1
Br_2	Br	0	Br^-	— 1	1	1
I_2	I	0	I^-	— 1	1	1
3 vol HCl + 1 vol. HNO_3 (agua regia)	Cl	0	Cl^-	— 1	1	1
H_2O_2	O_2^{--}	2(—1)	2 O^{--}	2(—2)	2	2
Na_2O_2	O_2^{--}	2(—1)	2 O^{--}	2(—2)	2	2
$KClO_3$	ClO_3^-	+ 5	Cl^-	— 1	6	6
$KBrO_3$	BrO_3^-	+ 5	Br^-	— 1	6	6
KIO_3	IO_3^-	+ 5	I^-	— 1	6	6
NaClO	ClO^-	+ 1	Cl^-	— 1	2	2
Fe Cl_3	Fe^{+++}	+ 3	Fe^{++}	+ 2	1	1
$Ce(SO_4)_2$	Ce^{++++}	+ 4	Ce^{+++}	+ 3	1	1

Reductores

Sustancia	*Radical o elemento que se oxida*	*N. de O. del elemento que se oxida*	*Producto de la oxidación*	*N. de O. del elemento oxidado*	*Aumento del N. de O.*	*Pérdida de electrones*
H_2SO_3 ó Na_2SO_3	SO_3^{--}	+ 4	SO_4^{--}	+ 6	2	2
H_2S	S^{--}	— 2	S°	0	2	2
HI	I	— 1	I°	0	1	1
$SnCl_2$	Sn^{++}	+ 2	Sn^{++++}	+ 4	2	2
Metales, p. e. Zn	Zn	0	Zn^{++}	+ 2	2	2
Hidrógeno	AsO_3^{---}	0	H^+	+ 1	1	1
$FeSO_4$ (u otra	H					
sal ferrosa)		+ 2	Fe^{+++}	+ 3	1	1
Na_3AsO_3	Fe^{++}	+ 3	AsO_4^{---}	+ 5	2	2
$H_2C_2O_4$	$C_2O_4^{--}$	+ 3	CO_2	+ 4	1	1
$Ti_2(SO_4)_3$	Ti^{+++}	+ 3	Ti^{++++}	+ 4	1	1

Como reductor, cada molécula del compuesto posee 2 $C_2O_4^{--}$ y, en consecuencia, el equivalente gramo es igual a ¼ de mol, pues

$$C_2O_4^{--} = 2CO_2 + 2\ \varepsilon$$

Una solución de tetraoxalato de potasio, que es 3 N como ácido, es 4 N como reductor.

I, 24. Ventajas del empleo del sistema de equivalentes gramo en la preparación de soluciones valoradas. — La ventaja del sistema de equivalentes gramo es que los cálculos, en volumetría, resultan muy simples, pues en el punto de equivalencia, el número de equivalentes gramo de la sustancia que se titula, es igual al número de equivalentes gramo de la solución valorada que se emplea. En una solución:

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{Número de equivalentes-gramo}}{\text{Número de litros}} = \frac{\text{Número de miliequivalentes-gramo}}{\text{Número de mililitros (ml)*}}$$

Donde el número de miliequivalentes gramo = número de ml × normalidad. Si los volúmenes de las soluciones de dos sustancias A y B, que corresponden al punto de equivalencia, son V_A ml y V_B ml respectivamente, entonces, dichos volúmenes contienen el mismo número de equivalentes gramo o bien de miliequivalentes gramo de A y de B. Así

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B \qquad (1)$$

En la práctica, en una titulación se conocen: V_A, V_B y N_A (la normalidad de la solución valorada), por lo que se puede calcular fácilmente N_B (la normalidad de la solución que se titula).

Ejemplo 12. ¿Cuántos ml de ácido clorhídrico 0,2 N se requieren para neutralizar 25,0 ml de hidróxido de sodio 0,1 N?

Sustituyendo en la ecuación (1) se tiene:

$$x \times 0{,}2 = 25{,}0 \times 0{,}1$$

de donde

$$x = 12{,}5 \text{ ml}$$

Ejemplo 13. ¿Cuántos ml de H Cl N equivalen a 1 g de nitrato de plata?

El equivalente gramo de nitrato de plata, $AgNO_3$, en una reacción de precipitación, es igual a 1 mol, o sea 169,89 g.

Por lo que: 1 g de $AgNO_3 = \dfrac{1 \times 1\,000}{169{,}89} = 5{,}886$ miliequivalentes gramo.

* Ver Secc. *II, 17.*

Ahora bien: número de miliequivalentes de HCl = número de miliequivalentes de $Ag\,NO_3$. Como la solución de HCl es N: $x \times 1 = 5{,}886$; por lo que $x = 5{,}90$ ml.

Ejemplo 14. Calcular la concentración de una solución de sulfato ferroso, en $Fe\,SO_4$, gramos por litro, sabiendo que 25,0 ml de la misma equivalen a 30,0 ml de permanganato de potasio 0,125 N.

Una solución normal de $Fe\,SO_4$, al actuar como reductor, contiene 1 mol por litro, o sea 151,90 g por litro (ver Tabla IX). Sea la normalidad de la solución de sulfato ferroso N_A. Entonces

$$25 \times N_A = 30 \times 0{,}125$$

$$N_A = \frac{30 \times 0{,}125}{25} = 0{,}150\,N$$

Por lo que la solución contendrá:

$$Fe\,SO_4\ g/l:\ 0{,}150 \times 151{,}90 = 22{,}785 \cong 22.8$$

Ejemplo 15. ¿Qué volumen de una solución 0,127 N, se requiere para preparar 1000 ml de una 0,1 N?

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

$$V_A \times 0{,}127 = 1000 \times 0{,}1$$

$$V_A = \frac{1000 \times 0{,}1}{0{,}127} \doteq 787{,}4\ \text{ml}$$

Por lo que es necesario diluir 787,4 ml de solución 0,127 N hasta 1000 ml, para obtener una solución 0,1 N, lo que no es equivalente, en forma rigurosa, a agregar 212,6 ml de agua, porque corrientemente, el volumen de la mezcla no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes. Pero, la diferencia de volumen es tan pequeña, que en casos similares al del ejemplo, la dilución de soluciones se efectúa agregando la cantidad calculada de agua a un volumen conocido de solución valorada.

I, 25. Preparación de soluciones valoradas. — Si se conoce la pureza del reactivo *(reactivo para análisis con certificado) (p.a.c.c.)*, se puede preparar una solución de una normalidad determinada, pesando la cantidad de sustancia que corresponde a los equivalentes gramo necesarios para el volumen y la normalidad de la solución a preparar. Se disuelve la sustancia pesada, en un solvente apropiado, corrientemente agua destilada y se diluye, en un matraz aforado, hasta el volumen correspondiente. En realidad no es indispensable pesar exactamente la

cantidad de sustancia necesaria porque, en la práctica, conviene más preparar una solución un *poco* más concentrada que la requerida y después de valorada, diluirla con agua destilada hasta la normalidad deseada. Si N_1 es la normalidad requerida, V_1 el volumen final que se obtiene después de la dilución, N_2 la normalidad inicial y V_2 el volumen inicial, se tiene

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{N_2 V_2}{N_1}$$

El volumen de agua que debe agregarse al volumen V_2 es $(V_1 - V_2)$ ml (comparar con el *ejemplo 15* en la Secc. I, 24). A continuación se mencionan algunas de las sustancias que pueden obtenerse en estado de alta pureza y que se las puede emplear en la preparación de soluciones valoradas por pesada: carbonato de sodio, biftalato de potasio, ácido benzoico, ácido piromúcico, ácido adípico, ácido sulfámico, biyodato de potasio, oxalato de sodio, nitrato de plata, cloruro de sodio, cloruro de potasio, yodo, bromato de potasio, yodato de potasio, dicromato de potasio y óxido arsenioso.

Cuando no se pueden obtener reactivos de alta pureza, como ocurre con los hidróxidos alcalinos, con algunos ácidos inorgánicos y sustancias delicuescentes, se prepara primero una solución cuya normalidad sea aproximadamente la requerida. Estas soluciones se valoran luego titulándolas con una solución de normalidad conocida, o bien empleando una cantidad pesada de sustancia patrón (I, 26). En general, es preferible valorar la solución mediante la misma reacción en que va a ser empleada y, de ser posible, en las mismas condiciones experimentales. Ciertos posibles errores quedan, así, considerablemente disminuídos. Este método indirecto se emplea para la preparación de soluciones de la mayoría de los ácidos (para el ácido clorhídrico, si se desea, se puede pesar directamente la mezcla de punto de ebullición constante, cuya composición se conoce), hidróxidos de sodio, de potasio y de bario, permanganato de potasio, tiocianatos de amonio y de potasio, y tiosulfato de sodio.

I, 26. Sustancias patrones primarios. — Una sustancia patrón primario debe satisfacer las siguientes exigencias:

1. Se la debe obtener, purificar y secar fácilmente (de preferencia a 110-120°C) y, además, tiene que conservar su estado de pureza durante largo tiempo. (Esta exigencia generalmente no la cumplen las sustancias hidratadas, pues es difícil eliminar la humedad totalmente sin ocasionar una descomposición parcial.)
2. La sustancia no debe alterarse al aire, mientras se la

pesa; esta condición supone que no sea higroscópica, que no se oxide al aire, ni que se combine con el dióxido de carbono atmosférico. La sustancia patrón no debe variar de composición, aun después de largo tiempo.

3. Deben poderse investigar las impurezas mediante reacciones cualitativas, u otros métodos de elevada sensibilidad. (El contenido total de impurezas, en general, no debe exceder de 0,01 - 0,02 por ciento.)

4. Debe poseer un equivalente gramo elevado, de manera que los errores de pesada disminuyan. (El error de pesada, empleando una balanza analítica corriente, es de 0,1 - 0,2 mg, de manera que para tener un error relativo, en la pesada del 1 por 1000, es necesario pesar por lo menos *ca* 0,2 g de reactivo.)

5. La sustancia debe ser fácil de disolver, en las condiciones en que se la emplea.

6. La sustancia patrón se debe emplear de preferencia en reacciones estequiométricas, prácticamente instantáneas. El error de titulación debe ser desestimable o fácil de determinar experimentalmente.

En la práctica, son pocas las sustancias que cumplen con todas las exigencias; algunas de ellas las satisfacen sólo parcialmente.

Las sustancias empleadas comúnmente como patrones primarios en reacciones de neutralización, acidimetría y alcalimetría son: carbonato de sodio, Na_2CO_3; bórax, $Na_2B_4O \cdot 10\,H_2O$; biftalato de potasio, $KH \cdot C_8H_4O_4$; ácido clorhídrico de punto de ebullición constante; biyodato de potasio $KH \cdot (IO_3)_2$; carbonato talioso Tl_2CO_3 *(tóxico)*; ácido succínico $H_2 \cdot C_4H_4O_4$; ácido benzoico, $H \cdot C_7H_5O_2$; ácido piromúcico, $H \cdot C_5H_3O_2$ y ácido adípico $H_2 \cdot C_6H_8O_4$.

En reacciones de precipitación, por ejemplo, argentimetría, se emplean: plata, Ag, nitrato de plata, $AgNO_3$, cloruro de sodio, NaCl, cloruro de potasio, KCl; y bromuro de potasio, KBr (preparado a partir del bromato de potasio).

En reacciones de oxidación-reducción, por ejemplo, permanganimetría, dicromatometría, etc., se emplean: dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$; bromato de potasio, $K\,Br\,O_3$; yodato de potasio, $K\,IO_3$; biyodato de potasio, $KH(IO_3)_2$; yodo, I_2; oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$; óxido arsenioso, As_2O_3 y hierro puro, obtenido electrolíticamente.

Las sales hidratadas, por regla general, no son buenos patrones, debido a lo difícil que es efectuar un secado conveniente. Sin embargo, sustancias que no eflorescen, tales como el bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ y sulfato de cobre, $Cu\,SO_4 \cdot 5\,H_2O$, son satisfactorias como patrones secundarios, según se ha comprobado experimentalmente.

TEORÍA DE LA ACIDIMETRÍA Y DE LA ALCALIMETRÍA

I, 27. Indicadores de neutralización. — El objeto de la titulación de una solución alcalina, con una solución valorada de un ácido, es determinar la cantidad de ácido que es químicamente equivalente a la base presente. Cuando el ácido que se agrega equivale a la base presente, se ha llegado al *punto de equivalencia, punto estequiométrico o punto final teórico* y se tiene una solución acuosa de los productos de reacción del ácido y la base, si ambos son electrólitos fuertes, la solución resultante será neutra, y tendrá $pH = 7$ (Secc. I, 17). Pero si el ácido o la base es un electrólito débil, la sal estará parcialmente hidrolizada y, la solución, en el punto de equivalencia, será ligeramente alcalina o ligeramente ácida. El pH de la solución en el punto de equivalencia, puede calcularse conociendo la constante de ionización del ácido débil o de la base débil y la concentración de la solución (ver Secc. I, 19). Para una titulación en particular, el punto de equivalencia está caracterizado por una concentración definida de ion hidrógeno, $[H^+]$, cuyo valor depende de la naturaleza del ácido, de la base y de la concentración de la solución en el punto final.

Existe un gran número de sustancias, denominadas *indicadores de neutralización o de ácido-base*, que tienen en solución, diferentes colores, según la concentración de ion hidrógeno de la misma. La característica principal de estos indicadores es que la variación del color que corresponde a un medio francamente "ácido" al color que corresponde al alcalino, no es nítido ni brusco; sino que ocurre en un cierto intervalo de pH (corientemente de unas dos unidades) denominado *intervalo de* pH, *de cambio de color o zona de viraje* del indicador. El intervalo de cambio de color del indicador puede corresponder a pH muy diferentes, según sea el indicador. Para una titulación ácido-base, se debe elegir el indicador de modo que el pH del punto de equivalencia se encuentre en el intervalo del cambio de color.

La primera teoría de valor práctico sobre el comportamiento de los indicadores se debe a W. Ostwald. Todos los indicadores empleados corrientemente son ácidos o bases orgánicos muy débiles. En su teoría, Ostwald (1891) admite que un indicador sin disociar, ácido (H In) o base (In OH) tiene un color diferente del de sus iones. Los equilibrios, en solución, se pueden representar por

$$\mathrm{H\,In} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{In^-} \qquad (1)$$

y

$$\mathrm{In\,OH} \rightleftharpoons \mathrm{OH^-} + \mathrm{In^+} \qquad (1')$$

color: sin ionizar   color: ionizado

Si el indicador es un anhidro-base (In), por ejemplo, una amina libre o una amina sustituída, el equilibrio es

$$In + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H\,In^+ \qquad (1'')$$

En el caso de un indicador ácido, en solución ácida, por ejemplo, en presencia de un exceso de iones hidrógeno, H^+, la disociación disminuirá (efecto de ion común) y, en consecuencia, la concentración de In^- será muy pequeña; el color será el que corresponde a la forma sin ionizar. Si el medio es alcalino, la pequeña concentración de ion hidrógeno, $[H^+]$, motiva una apreciable ionización del indicador siendo, así, mayor la $[In^-]$, y el color que predomina es el que corresponde a la forma ionizada. Aplicando la ley de acción de masa se obtiene:

$$\frac{a_{H^+} \times a_{In^-}}{a_{HIn}} = \frac{[H^+] \times [In^-]}{[HIn]} \times \frac{f_{H^+} \times f_{In^-}}{f_{HIn}} = K_{ina} \qquad (3)$$

$$[H^+] = \frac{[HIn]}{[In^-]} \times K_{ina} \times \frac{f_{HIn}}{f_{H^+} \times f_{In^-}}$$

$$= \frac{[\text{sin ionizar}]}{[\text{ionizado}]} \times K_{ina} \times \frac{f_{HIn}}{f_{H^+} \times f_{In^-}} \qquad (2)$$

donde K_{ina} es la *constante de ionización del indicador**. Si se toman los factores de actividad iguales a 1, lo que no es del todo exacto, de acuerdo con las expresiones anteriores, la (3) se reduce a la forma aproximada (3') en función de las concentraciones:

$$[H^+] = \frac{[HIn]}{[In^-]} \times K_{ina} = \frac{[\text{sin ionizar}]}{[\text{ionizado}]} \times K_{ina} \qquad (3')$$

El color del indicador depende de la relación de las concentraciones de las formas ionizada y sin ionizar y, por eso, es una función de la concentración de ion hidrógeno $[H^+]$. Aplicando logaritmos a (3'):

$$pH = \log \frac{[In^-]}{[HIn]} + pK_{ina} \qquad (4)$$

Para un indicador base, se puede deducir una expresión análoga a la (3) y en forma simplificada resulta:

$$[OH^-] = \frac{[In\,OH]}{[In^+]} \times K_{inb} \qquad (5)$$

donde K_{inb} es la constante de disociación de la base. De (5) y del producto iónico del agua, $K_w = [H^+] \times [OH]$, se deduce

$$[H^+] = \frac{K_w \,.\, [In^+]}{K_{inb} \,.\, [In\,OH]} \qquad (6)$$

* También denominada constante de disociación *(N. del T.)*

Las investigaciones de Hantzsch y colaboradores han demostrado que la teoría de Ostwald, sobre el cambio de color de los indicadores, requiere una revisión. Sin embargo, mediante la nueva teoría, se llega a expresiones similares a las anteriores. No se puede admitir que el cambio de color sea debido únicamente a la ionización, pues el indicador se puede encontrar en dos o más formas tautómeras diferentes que poseen distinto color y estructura; una de las formas es un no-electrólito (un *pseudo-ácido* o una *pseudo-base*) y la otra forma un ácido o una base. Los iones del ácido o base, verdaderas, poseen el mismo color y la misma estructura que la forma sin disociar. Como ejemplo se toma el caso de fenolftaleína; transformaciones similares experimentan todos los demás indicadores del grupo de las ftaleínas (fig. 4).

I — Incoloro (lactona) (pseudo ácido) ⇌ II — Rojo (quinona) (ácido) ⇌ III — Rojo (sal o ion)

FIG. 4.

En estado sólido, o en solución ácida, se encuentra casi totalmente como la lactona I, incolora; en solución está en equilibrio con una concentración muy pequeña del tautómero quinóideo II *, que es un ácido, pues posee el grupo carboxilo, ·COOH, y al ionizarse da ion hidrógeno, H^{+}, y el ion del indicador, III.

En el caso de un indicador ácido o, más correctamente, pseudo-ácido, de acuerdo con la nueva teoría, representando el pseudo-ácido por HIn', y el ácido por HIn, en la solución acuosa, coexisten los equilibrios:

---

* A la transformación de la forma bencénica a la quinónica, se debe la aparición del color:

o más probablemente a un estado de resonancia o mesomerismo, en el que el ion coloreado tiene una estructura intermedia entre las formas bencénicas y quinónicas posibles.

$$H\,In' \rightleftharpoons H\,In \qquad \text{(tautomerización)} \qquad (7)$$

y

$$H\,In \rightleftharpoons H^+ + In^- \qquad \text{(ionización)} \qquad (8)$$

Aplicando a ambos la ley de acción de masa, se tiene en (7)

$$K_T = \frac{a_{H\,In}}{a_{H\,In'}} \qquad (9)$$

y en (8)

$$K_I = \frac{a_H \times a_{In^-}}{a_{H\,In}} \qquad (10)$$

El ion In^- tiene el mismo color que el ácido débil H In. En solución ácida, es decir, en presencia de un exceso de iones hidrógeno, H^+, el indicador se encuentra en su casi totalidad como HIn y H In'. Ahora bien, estas dos formas tienen colores diferentes, y HIn tiene el mismo color que In^-. Una sustancia se puede emplear como indicador, cuando la constante del equilibrio de tautomerización es muy pequeña (7); en tal caso, prácticamente todo el indicador que está sin ionizar se encuentra como H In'. De la (9) y la (10), se obtiene:

$$K_{ina} = K_T \times K_I = \frac{a_{H\,In}}{a_{H\,In'}} \times \frac{a_{H^+} \times a_{In^-}}{a_{H\,In}} = \frac{a_{H^+} \times a_{In^-}}{a_{H\,In'}} \qquad (11)$$

donde K_{ina} es la *constante de disociación aparente* del indicador. Se ha admitido que la actividad (y por ello la concentración) de H In', es mucho mayor que la de H In, así $a_{HIn'}$ es prácticamente la actividad del indicador que no está en estado iónico o ionizable y la expresión (11) resulta igual a la (2), deducida de acuerdo con la teoría de Ostwald.

De la expresión (11) se tiene

$$K_{ina} = \frac{[H^+] \times [In^-]}{[HIn']} \times \frac{f_{H^+} \times f_{In^-}}{f_{H\,In'}} \qquad (11')$$

$$f_{H^+}\,[H^+] = \frac{[H\,In']}{[In^-]} \times K_{ina} \times \frac{f_{H\,In'}}{f_{In^-}}$$

$$a_{H^+} = \frac{[\text{Forma "ácida"}]}{[\text{Forma alcalina}]} \times K_{ina} \times \frac{f_{H\,In'}}{f_{In^-}} \qquad (12)$$

de donde

$$pH = \log \frac{[In^-]}{[HIn']} + pK_{ina} + \log \frac{f_{In^-}}{f_{H\,In'}} =$$

$$= \log \frac{[In^-]}{[HIn']} + pK_{ina} + \log f_{In^-} \qquad (13)$$

pues, $pH = -\log f_{H^+}[H^+]$ y $f_{H\,In'}$ se puede tomar igual a 1.

El factor de actividad del anión indicador, se calcula mediante la expresión ya conocida (Secc. I, 20); se tiene entonces:

$$pH = pK_{ina} + log \frac{[In^-]}{[HIn']} - 0,505\ z_i^2\ \mu^{0,5} + C\mu \qquad (13')$$

En solución diluída ($\mu \not> 0,01$) el término $C\mu$ puede desestimarse, y la expresión anterior, en tal caso, se reduce a

$$pH = pK_{ina} + \log \frac{[In^-]}{[HIn']} - 0,505\ z_i^2\ \mu^{0,5} \qquad (13'')$$

El color del indicador depende de la relación entre las *concentraciones* de In^- y H In', es decir, entre la del pseudo-ácido y la de la forma ionizada que, para un mismo *p* H, es función, también, de la fuerza iónica de la solución (expresión 13"). Así, en la determinación colorimétrica de *p* H, mediante indicadores, efectuada por comparación de los colores que adquieren soluciones reguladoras de *p* H conocidos y el de la solución cuyo *p* H se desea determinar, las concentraciones del indicador deben ser iguales en las distintas soluciones y, también, deben ser aproximadamente iguales las fuerzas iónicas de las mismas. Las expresiones (13') y (13") permiten explicar el *efecto salino* que se observa en el empleo de indicadores.

Para muchas aplicaciones prácticas, es suficiente la siguiente aproximación de la expresión (13'):

$$pH = pK_{ina} + \log \frac{[In^-]}{[H\,In']} \qquad (13''')$$

aunque debe tenerse presente la influencia de la fuerza iónica de la solución. Como se ha dicho, el color de un indicador depende de la relación entre las concentraciones de las formas ácida y alcalina. Ambas formas están presentes a cualquier concentración de ion hidrógeno; pero, la vista tiene una sensibilidad limitada para percibir un color en presencia de otro, en una mezcla de ambos, cuando uno de ellos predomina. Se comprueba experimentalmente que, con una cierta aproximación, se puede admitir que la solución tiene color "ácido", es decir, el de HIn', cuando la relación de [H In'] a $[I^-]$ es mayor que 10, y color "alcalino", es decir, el de In^-, cuando, en forma similar, la relación de $[In^-]$ a [H In'] es mayor que 10. Así, se verá solamente el color "ácido" cuando

$$[H\,In]/[In^-] > 10,$$

que de acuerdo con (13''') es:

$$pH = pK_{ina} - 1$$

y se verá solamente el color "alcalino", cuando

$$[In^-]/[H\,In'] > 10,$$

que corresponde a:

$$pH = pK_{ina} + 1\cdot$$

En consecuencia, el intervalo de p H del cambio de color o zona de viraje está limitado por:

$$pH = pK_{ina} \pm 1.$$

es decir, es de aproximadamente dos unidades de p H *. Al variar el p H desde uno a otro límite el indicador cambia de color desde el que corresponde a una forma (por ejemplo: color "ácido"), hasta el que corresponde a la otra (por ejemplo: color "alcalino"). El color se modifica gradualmente, pues depende de la relación de las concentraciones de las dos formas coloreadas (pseudo-ácido y ionizada). Cuando el pH de la solución es igual a menos el logaritmo de la constante de disociación aparente del indicador, $-\log K_{ina} = pK_{ina}$, la relación $[H\,In'] / [In^-]$ es igual a 1, y el indicador tendrá el color que corresponde a la mezcla de concentraciones iguales de las formas "ácida" y "alcalina". A este color se lo denomina *tinte medio* del indicador. Esto se cumple rigurosamente, cuando los dos colores se perciben con igual intensidad. Si una forma es más intensamente coloreada que la otra, o si la vista es más sensible para un color que para el otro, el p H que corresponde al *tinte medio*, se encuentra algo desplazado con respecto al valor medio de los límites de p H de la zona de viraje del indicador.

Para un indicador básico, de acuerdo con la nueva teoría, se tienen los equilibrios:

$$In'\,OH \rightleftharpoons In\,OH \qquad (14)$$

y

$$In\,OH \rightleftharpoons In^+ + OH^- \qquad (15)$$

En forma similar al caso de un indicador ácido, se pueden deducir las siguientes expresiones:

$$f_{OH^-}\,[OH^-] = \frac{[In'\,OH]}{[In^+]} \times K_{Inb} \times \frac{f_{In'OH}}{f_{In^+}} =$$

$$= \frac{[\text{Forma "alcalina"}]}{[\text{Forma "ácida"}]} \times K_{Inb} \times \frac{f_{In'OH}}{f_{In^+}} \qquad (16)$$

donde k_{inb} es la constante de disociación aparente de la base. Como

$$K_w = f_{H^+}\,[H^+] \times f_{OH^-}\,[OH^-]$$

se tiene

$$f_{H^+}\,[H^+] = \frac{k_w}{K_{Inb}} \times \frac{[In^+]}{[In'\,OH]} \times \frac{f_{In^+}}{f_{In'OH}} \qquad (17)$$

Esta expresión tiene la misma forma que la (12), pues el

---

* Lo que se representa gráficamente

← Zona de viraje →

Color "ácido"	Tinte medio	Color "alcalino"
$pH = pK\,ina - 1$	$pH = pK\,ina$	$pH = pK\,ina + 1$

← 2 de unidades de pH →

(*N. del T.*)

cociente de las dos constantes puede reemplazarse por otra constante, K'_{inb}. Las expresiones anteriores son aplicables, tan sólo, a ácidos monobásicos o bases monoácidas.

El problema es mucho más complicado si no intervienen solamente un equilibrio de tautomerización y un equilibrio de ionización.

La constante de ionización aparente de un indicador se puede determinar aproximadamente por el pH de la solución del indicador (Secc. I, 17) que presenta el "tinte medio", o bien, los límites de p H, zona de viraje, entre los que se observa un cambio definido de color; el p H de dichas soluciones se encuentra entre límites definidos por: $p\,H = p\,K_{ina} \pm 1$ ó bien, $p\,H = p\,K_{inb} \pm 1$. Para lograr mayor exactitud se determina la relación entre las concentraciones de ambas formas coloreadas (por ejemplo: $[In^-]$ / $[H\,In']$) en una serie de soluciones de p H conocido (soluciones reguladoras, Secc. I, 20). Se pueden calcular los valores aproximados de las constantes de ionización aparente mediante las expresiones (12) ó (17), dando a los factores de actividad el valor 1. Así, en el caso de un indicador monocolor, se puede determinar la intensidad del color, por ejemplo, colorimétrica o espectrofotométricamente, de una serie de soluciones de igual concentración de indicador y diferente p H. Para un indicador monocolor, como la fenolftaleína, el tipo de comparación que corresponde a la forma alcalina puede ser una solución de una concentración moderada de álcali; a esta solución de comparación le corresponde una $[In^-]$, igual a la concentración total del indicador. Más complicado resulta el caso de un indicador bicolor que no se puede estudiar con la sencillez que se acaba de ver para uno monocolor; por esto y por considerárselo fuera del alcance de esta obra no será tratado. Para algunos indicadores, por ejemplo: p-nitro fenol y heliantina, las constantes pueden determinarse conductimétricamente, o bien mediante el estudio de la hidrólisis de sus sales. En la Tabla X se dan valores aproximados de las constantes de ionización aparente de algunos indicadores, que se denominan *constantes del indicador*, K_{in}. En esta tabla figura una lista de indicadores que pueden emplearse en volumetría y en la determinación colorimétrica de p H (Secc. V, 9).

Debe tenerse presente el p H de varios *tipos de agua*, empleados en química analítica cuantitativa. El agua en equilibrio con el aire atmosférico contiene 0,03 por ciento en volumen de dióxido de carbono y tiene un p H *ca.* 5,7; el agua de conductividad, muy cuidadosamente preparada, tiene un p H *ca.* 7; el agua saturada de dióxido de carbono, a presión atmosférica y temperaturas de 25°C, tiene un p H *ca.* 3,7.

Es así que, en la práctica, pueden presentarse, según sea el

ambiente del laboratorio, "aguas destiladas" cuyos p H sean *ca.* 3,7 hasta 7. Por eso, cuando se emplean indicadores de color alcalino para p H 4,5, debe tenerse en cuenta el efecto del dióxido de carbono introducido durante la titulación, sea de la atmósfera o por las soluciones que intervienen en la valoración. Sobre este particular se volverá más adelante (Sección I, 32).

Los intervalos de p H del cambio de color de algunos indicadores, que figuran en la Tabla X, se representan gráficamente en la fig. 5. Con tales indicadores se cubre desde pH = 0 hasta 13.

FIG. 5.

Los indicadores más empleados en análisis cuantitativo son: la heliantina (sola o en mezclas con colorantes de fondo, ver Secc. I, 29), el rojo de metilo y la fenolftaleína. La fenolftaleína, como indicador, merece mayor atención que la dada hasta ahora, porque da un cambio nítido de color y además es poco afectada por el dióxido de carbono.

I, 28. Preparación de soluciones de indicadores. — Las soluciones madres de los indicadores contienen corrientemente 0,5 - 1 g de indicador por litro. Si la sustancia es soluble en agua, por ejemplo, si es una sal de sodio, se emplea agua como solvente; en la mayoría de los casos se utiliza alcohol al 70-90 por ciento. Los nuevos indicadores sintéticos, en particular los sul-

fonftaleínas y las ftaleínas, tienen cambio nítido de color, deben usarse preferentemente en todos aquellos casos en que inicialmente se empleaban indicadores anticuados, en su mayoría productos naturales.

Heliantina. Se la puede adquirir en el comercio, como ácido libre o como sal de sodio.

a) Se disuelve 0,5 del ácido libre en 1 litro de agua y si queda turbia se filtra la solución fría.

b) O bien, se disuelve 0,5 g de la sal de sodio en 1 litro de agua caliente y se agrega 15,2 ml de ácido clorhídrico 0,1 *N*; se deja enfriar y se filtra, si fuere necesario.

Rojo de metilo. Se disuelve 1 g del ácido libre en 1 litro de agua caliente, o bien en 600 ml de alcohol y se diluye con 400 ml de agua.

Fenolftaleína. Se disuelve 5 g en 500 ml de alcohol y se agrega, mientras se agita de continuo, 500 ml de agua. Se filtra si fuere necesario. O bien, se disuelve 1 g de fenolftaleína secada en 60 ml del monoetil éter del etileno glicol (celosolve, punto de ebullición 135°C) y se diluye a 100 ml con agua destilada; en esta forma las pérdidas por evaporación son menores.

Timolftaleína. Se disuelve 0,4 g en 600 ml de alcohol y se agrega, mientras se agita constantemente, 500 ml de agua.

α *Naftolftaleína.* Se disuelve 1 g en 500 ml de alcohol y se diluye con 500 ml de agua.

Tornasol o *"Litmus"*. El tornasol comercial contiene, además del colorante azolitmina, carbonato de calcio, sulfato de calcio, etc. Se lo purifica en la siguiente forma: se trata 10 g del producto comercial con 35 ml de alcohol etílico puro, calentando durante 1 hora a bañomaría con refrigerante a reflujo; se separa el alcohol por decantación; se repite dos veces más este tratamiento, empleando en total 105 ml de alcohol. Se extrae el residuo varias veces con agua, empleando en total 175 ml; los primeros 25 ml se desechan, pues contienen la mayor parte del carbonato de potasio; se deja en reposo durante varios días. Se separa la solución límpida decantando o sifonando. Se obtiene así una solución de tornasol de concentración conveniente.

Como regla general, debe evitarse el uso de tornasol en neutralizaciones cuantitativas, pues la solución de la sustancia colorante no es de concentración definida. Es útil en cualitativa pero en ese caso se prefiere el papel de tornasol, a la solución.

Son excelentes sustitutos del tornasol, la púrpura de bromo cresol o el azul de bromo timol, pues cubren aproximadamente

TABLA X. INDICADORES. INTERVALO DE pH Y CAMBIO DE COLOR.

Indicador	*Nombre químico*	*Color en solución ácida*	*Color en solución alcalina*	*Intervalo en pH*	pK_{In}
Azul brillante de cresilo (ácido)	Cloruro de dietil-amino-metil-amino difenazonio	Rojo anaranjado	Azul	0,0– 1,0	—
Rojo de cresol (ácido)	α-Cresolsulfonftaleína	Rojo	Amarillo	0,2– 1,8	—
Rojo de quinaldina	α-(*p*-dimetil-amino-fenil-etileno)-quinolina etil yoduro	Incoloro	Rojo	1,0– 2,0	—
Azul de timol (ácido)	Timolsulfonftaleína	Rojo	Amarillo	1,2– 2,8	1,7
Tropeolina OO	Difenilamino-*p*-benceno-sulfonato de sodio	Rojo	Amarillo	1,3– 3,0	—
Púrpura de metacresol	*m*-Cresolsulfonftaleína	Rojo	Amarillo	1,2– 2,8	—
Azul de bromofenol	Tetrabromofenolsulfonftaleína	Amarillo	Azul	2,8– 4,6	4,0
Amarillo de metilo	Dimetilamino-azobenceno	Rojo	Amarillo	2,9– 4,0	—
Heliantina (anaranjado de metilo)	Dimetilamino-azo-benceno-sulfonato de sodio	Rojo	Amarillo	3,1– 4,4	3,7
Rojo congo	Ácido difenil-azo-α-naftilamina-4-sulfónico	Violeta	Rojo	3,0– 5,0	—
Verde de bromo cresol	Tetrabromo-*m*-cresolsulfonftaleína	Amarillo	Azul	3,8– 5,4	4,7
Rojo de metilo	*o*-Carboxibenceno-azo-dimetilanilina	Rojo	Amarillo	4,2– 6,3	5,1
Rojo de clorofenol	Diclorofenolsulfonftaleína	Amarillo	Rojo	4,8– 6,4	6,0
p-Nitrofenol	*p*-Nitrofenol	Incoloro	Amarillo	5,6– 7,6	7,1
Púrpura de bromocresol	Dibromo-*o*-cresolsulfonftaleína	Amarillo	Purpúreo	5,2– 6,8	6,3
Tornasol ("litmus")	——	Rojo	Azul	5,0– 8,0	—
Azul de bromotimol	Dibromotimol-sulfonftaleína	Amarillo	Azul	6,0– 7,6	7,0
Rojo neutro	Cloruro de aminodimetilamino-tol-fenazonio	Rojo	Anaranjado	6,8– 8,0	—
Rojo de fenol	Fenol-sulfonftaleína	Amarillo	Rojo	6,8– 8,4	7,9
Rojo de cresol (base)	*o*-Cresolsulfonftaleína	Amarillo	Rojo	7,2– 8,8	8,3
α-Naftolftaleína	α-Naftolftaleína	Amarillo	Azul	7,3– 8,7	8,4
Azul de timol (base)	Timolsufonftaleína	Amarillo	Azul	8,0– 9,6	8,9

TABLA X. INDICADORES. INTERVALO DE *p*H Y CAMBIO DE COLOR.

Indicador	*Nombre químico*	*Color en solución ácida*	*Color en solución alcalina*	*Intervalo en* pH	pK_{In}
Cúrcuma	—	Amarillo	Anaranjado	8,0–10,0	—
Fenolftaleína	Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	8,3–10,0	9,6
Timolftaleína	Timolftaleína	Incoloro	Azul	8,3-10,5	9,2
Amarillo de alizarina R	Ácido-p-nitrobencenazo-salicílico	Amarillo	Rojo anaranjado	10,1–12,0	—
Azul brillante de cresilo	(ver arriba)	Azul	Amarillo	10,8–12,0	—
Tropeolina O (base)	*p*-Sulfobencen-azo-resorcinol	Amarillo	Anaranjado	11,1–12,7	—
Nitramina	2:4:6-Trinitrofenil-metil-nitroamina	Incoloro	Anaranjado pardo	10,8–13,0	—

la misma zona de *p* H, y además, los cambios de color son más nítidos, y como son sustancias puras, se pueden preparar soluciones de concentración conocida, lo que permite emplearlas en condiciones reproductibles.

Azolitmina. Es la sustancia colorante pura del tornasol, constituída, principalmente, por la sal de potasio (azul) del ácido azolítmico (rojo). Se prepara la solución disolviendo 1 g en un litro de agua. No es mucho más sensible que una buena solución de tornasol.

Sulfonftaleínas. Se adquieren en el comercio como ácidos libres. Se disuelven en agua con la cantidad suficiente de hidróxido de sodio, como para neutralizar el grupo sulfónico. Se trata, en un mortero de vidrio limpio, 1 g del indicador con la cantidad necesaria de solución de hidróxido de sodio 0,1 *N*, y se diluye con agua a 1 litro. Para un gramo de indicador se requieren los volúmenes de NaOH 0,1 *N* que figuran en la siguiente tabla:

Indicador: 1 g	Na OH 0,1 *N*: ml
Azul de bromofenol	15,0
Verde de bromocresol	14,4
Púrpura de bromocresol	18,6
Rojo de clorofenol	23,6
Azul de bromotimol	16,0
Rojo de fenol	28,4
Azul de timol	21,5
Rojo de cresol	26,2
Púrpura de metacresol	26,2

Ácido quinaldínico. Se disuelve 1 g en 100 ml de alcohol etílico puro.

Amarillo de metilo, rojo neutro y rojo congo. Se disuelve 1 g en 1 litro de alcohol al 80 por ciento. El rojo congo también se puede disolver en agua.

p-Nitrofenol Se disuelve 2 g en 1 litro de agua.

Amarillo de alizarina R. Se disuelve 0,5 g en 1 litro de alcohol etílico puro.

Tropeolina 0 y Tropeolina 00. Se disuelve 1 g en 1 litro de agua.

Muchas soluciones de indicadores pueden adquirirse en el comercio ya preparadas. Se suministran corrientemente con los siguientes datos: método de preparación, disolvente, concentración de la solución, etc.

I, 29. Indicadores mezcla. Cuando se emplean algunos indicadores como por ejemplo, la heliantina, el cambio de color no es fácil de percibir, especialmente a la luz artificial. Un cambio de color más pronunciado puede obtenerse frecuentemente empleando una mezcla conveniente del indicador y un colorante indiferente (color de fondo). Así, para la heliantina, Moerk (1921) utilizó una mezcla de 1 g de heliantina y 2,5 g de carmín índigo, disueltos en 1 litro de agua; el cambio de color del alcalino al ácido es: verde amarillento → gris → magenta, el color gris corresponde a un *p* H *ca.* 4.

La solución de este indicador se conserva en frascos de color caramelo. Hickman y Linstead (1922) obtuvieron un resultado aun mejor, disolviendo una mezcla de 1 g de heliantina y 1,4 g de xilene cianol FF * en 500 ml de alcohol al 50 por ciento; en este caso, el cambio de color del alcalino al ácido es:

verde → gris → magenta

el color gris corresponde a un *p* H *ca.* 3,8.

El empleo de soluciones de heliantina con un colorante indi-

* La fórmula del xilene cianol *FF* es la siguiente:

ferente, índigo carmín o xilene cianol FF, como se acaba de ver, son ejemplos de *indicadores con color de fondo.*

En ciertos casos, es necesario un cambio nítido de color en un intervalo estrecho y definido de pH; esto no se consigue fácilmente con los indicadores corrientes, pues la zona de viraje del indicador es de unas 2 unidades de pH. Sin embargo, puede obtenerse un viraje más nítido, en un intervalo de pH más pequeño, mediante el empleo de una mezcla conveniente de indicadores, en lugar de uno solo, como se hace corrientemente, o bien agregando al indicador un colorante para tener color de fondo. A continuación se dan cuatro ejemplos mezcla de indicadores.

a) Una mezcla de volúmenes iguales de soluciones alcohólicas de rojo neutro al 0,1 por ciento y de azul de metileno al 0,1 por ciento, da un cambio de color nítido, del azul-violeta al verde al pasar la solución de ácida a alcalina, a un pH próximo a 7. Este indicador sirve para titular ácido acético con solución de hidróxido de amonio y también para la titulación inversa. El ácido y la base son, aproximadamente, de la misma fuerza, con constantes de ionización aproximadamente iguales, y en consecuencia, al punto de equivalencia le corresponde pH *ca.* 7 (Secc. I, 35) ; debido a la hidrólisis y a la pequeña pendiente de la curva de titulación (ver Secc. I, 35), la titulación no se puede efectuar, con un error admisible, si no se dispone de un indicador con un intervalo de cambio de color —zona de viraje— muy estrecho.

b) Una mezcla de volúmenes iguales de soluciones alcohólicas de heliantina o de amarillo de metilo al 0,1 por ciento y de azul de metileno al 0,1 por ciento, se puede emplear en la titulación de una base muy débil, como la piridina, con un ácido fuerte; en este caso también es pequeña la pendiente de la curva de titulación. Este indicador se puede emplear en la titulación de otras bases algo más fuertes y en la de ácidos fuertes.

c) Una mezcla de 2 volúmenes de solución de fenolftaleína al 0,1 por ciento en alcohol al 50 % y 1 volumen de solución de α-naftolftaleína al 0,1 por ciento en alcohol al 50 por ciento, pasa de rosa pálido, por verde, a violeta a un pH *ca.* 9,6. Este indicador mezcla es apropiado para titular ácido ortofosfórico como ácido dibácico ($K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$; $pK_2 = 7{,}21$; $K_3 = 5{,}0 \times 10^{-13}$; $pK_3 = 12{,}30$) ; al punto de equivalencia le corresponde:

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_2 + \frac{1}{2}\, pK_3 = \frac{7{,}21}{2} + \frac{12{,}30}{2} = 9{,}75$$

La fenolftaleína, usada antes, no satisface, porque su intervalo de pH es 8,3-10 y la curva de titulación tiene una pendiente relativamente pequeña (Secc. I, 36).

d) Una mezcla de 6 volúmenes de solución acuosa de azul de timol al 0,1 por ciento y 1 volumen de solución acuosa de rojo de cresol al 0,1 por ciento, tiene color violeta a *p* H 8,4, azul a *p* H 8,3 y rosa a *p* H 8,2. Este indicador fué recomendado por Simpson (1924) para la titulación de carbonato al punto de equivalencia que corresponde a la transformación de carbonato en bicarbonato (Secc. I, 36).

I, 30. Indicadores universales o de muy amplio intervalo. — Con una mezcla apropiada de ciertos indicadores, se puede conseguir que el cambio de color corresponda a un intervalo muy amplio de *p* H. Estas mezclas se denominan corrientemente *indicadores universales.* No convienen para titulaciones cuantitativas; pero sí para la determinación colorimétrica, aproximada, del *p* H de soluciones.

Bogen (1927) propuso un indicador universal preparado en la siguiente forma: se disuelven 0,1 g de fenolftaleína, 0,2 g de rojo de metilo, 0,3 g de amarillo de metilo, 0,4 g de azul de bromotimol y 0,5 g de azul de timol en 500 ml de alcohol absoluto, y se agrega suficiente solución de hidróxido de sodio hasta que el color sea amarillo. Los colores que corresponden a distintos *p* H son los siguientes: *p* H = 2, rojo; *p* H = 4, anaranjado; *p* H = 6, amarillo; *p* H = 8, verde; *p* H = 10, azul.

Otro indicador universal es el de T. B. Smith (1929), que se prepara en la siguiente forma: se disuelven 0,05 g de heliantina, 0,15 g de rojo de metilo, 0,3 g de azul de bromotimol y 0,35 g de fenolftaleína, en 1 litro de alcohol al 66 por ciento. Los colores que corresponden a distintos *p* H, son: *p* H menor de 3, rojo; *p* H = 4, rojo anaranjado; *p* H = 5, anaranjado; *p* H = 6, amarillo; *p* H = 7, verde amarillento; *p* H = 8, azul verdoso; *p* H = 9, azul; *p* H = 10, violeta; *p* H = 11, violeta rojizo. Se pueden adquirir en el comercio diversos "indicadores universales", como soluciones o como papeles reactivos. Este tema se volverá a ver en la Secc. V, 9, al tratar la determinación colorimétrica de *p* H.

I, 31. Curvas de neutralización. — Para comprender acabadamente el mecanismo de una neutralización, debe estudiarse la variación de la concentración de ion hidrógeno durante una titulación. El *p* H y su variación en las proximidades del punto de equivalencia son de gran importancia, pues permiten elegir el indicador que reduzca al mínimo el error de titulación. Al representar el *p* H, como ordenadas, en función del tanto por ciento de ácido neutralizado, o de los ml de álcali agregados, como abscisas, se obtiene la *curva de neutralización* o, en forma más general, la *curva de titulación.* Se la obtiene experimental-

mente, determinando potenciométricamente el *p* H (Secc. VI, 2-4) durante la titulación; o bien, se puede calcular el *p* H mediante los conocimientos teóricos ya estudiados, método que se empleará al tratar las distintas titulaciones.

I, 32. Neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte. — Para calcular la variación del *p* H durante la neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte, o viceversa, a temperatura ambiente, se admite que el ácido y la base se encuentran totalmente ionizados y que los factores de actividad de los iones son iguales a uno.

Para facilitar los cálculos se supone que se parte de 100 ml de solución de ácido clorhídrico *N* y que se agrega solución de hidróxido de sodio *N*. El *p* H del ácido clorhídrico *N* es 0. Cuando se han agregado 50 ml de NaOH *N*, se tendrá, en un volumen total de 150 ml, 50 ml de ácido *N*, sin neutralizar.

Entonces será: $[H^+] = \dfrac{50 \times 1}{150} = 3{,}33 \times 10^{-1}$; $p\text{H} = 0{,}48$

para 75 ml de NaOH, $[H^+] = \dfrac{25 \times 1}{175} = 1{,}43 \times 10^{-1}$; $p\text{H} = 0{,}94$

para 90 ml de NaOH, $[H^+] = \dfrac{10 \times 1}{190} = 5{,}27 \times 10^{-2}$; $p\text{H} = 1{,}3$

para 98 ml de NaOH, $[H^+] = \dfrac{2 \times 1}{198} = 1{,}01 \times 10^{-2}$; $p\text{H} = 2{,}0$

para 99 ml de NaOH, $[H^+] = \dfrac{1 \times 1}{199} = 5{,}03 \times 10^{-3}$; $p\text{H} = 2{,}3$

para 99,9 ml de NaOH, $[H^+] = \dfrac{0{,}1 \times 1}{199{,}9} = 5{,}01 \times 10^{-4}$; $p\text{H} = 3{,}3$

Al agregar 100 ml de NaOH, es decir en el punto de equivalencia, el *p* H es 7, siempre que no haya dióxido de carbono; pues, en realidad, lo que se tiene es una solución de cloruro de sodio.

Para 100,1 ml de NaOH, $[OH^-] = \dfrac{0{,}1}{200{,}1} = 5{,}00 \times 10^{-4}$

$$p\text{OH} = 3{,}3;\ p\text{H} = 10{,}7$$

Para 101 ml de NaOH, $[OH^-] = \dfrac{1}{201} = 5{,}00 \times 10^{-3}$

$$p\text{OH} = 2{,}3;\ p\text{H} = 11{,}7$$

Estos resultados muestran que durante la titulación, el *p* H aumenta lentamente al comienzo; pero que entre el agregado

de 99,9 y 100,1 ml de álcali, el *p* H de la solución pasa de 3,3 a 10,7, es decir, la variación del *p* H de la solución en las proximidades del punto de equivalencia es muy rápida.

Los resultados obtenidos, hasta un agregado de 200 ml de álcali, se encuentran en la Tabla XI, en la que también figuran los valores correspondientes para soluciones 0,1 *N* y 0,01 *N* del ácido y de álcali. Los cálculos se han efectuado, en los tres casos, para un agregado de álcali de 50 a 200 ml; es evidente que si se toman los valores de *p*H que corresponden a agregados de ácido de 200 a 100 ml y aun continuando, para menores que 100 ml, se tendría, en cierto modo *, la titulación inversa, es decir la de 100 ml de álcali con ácido, en una solución de cloruro de sodio no hidrolizado. En la gráfica de la Fig. 6, se representan los valores de la Tabla XI.

TABLA XI. TITULACIÓN DE 100 ml DE HCl CON NaOH DE LA MISMA NORMALIDAD; *p*H EN FUNCIÓN DEL NaOH AGREGADO

NaOH agregado ml	*Soluciones N* *p*H	*Soluciones* 01, *N* *p*H	*Soluciones* 0,01 *N* *p*H
0	0,0	1,0	2,0
50	0,5	1,5	2,5
75	0,8	1,8	2,8
90	1,3	2,3	3,3
98	2,0	3,0	4,0
99	2,3	3,3	4,3
99,5	2,6	3,6	4,6
99,8	3,0	4,0	5,0
99,9	3,3	4,3	5,3
100,0	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9.7	8,7
100,2	11,0	10,0	9,0
100,5	11,4	10,4	9,4
101	11,7	10,7	9,7
102	12,0	11,0	10,0
110	12,7	11,7	10,7
125	13,2	12,2	11,2
150	13,5	12,5	11,5
200	14,0	13,0	12,0

En acidimetría y en alcalimetría, es importante conocer el *p*H del punto de equivalencia y la variación del *p*H en función del agregado de solución valorada en las proximidades del punto

* Es tan sólo una aproximación, pues en la titulación de 100 ml de álcali *N* con ácido *N* y en la de 100 ml de ácido *N* con álcali *N*, a iguales cantidades de álcali o de ácido libre, no corresponden iguales volúmenes totales de la solución, salvo el que corresponde al punto de equivalencia. Por lo que es evidente que para cantidades iguales de ácido o de álcali libre, no corresponden las mismas concentraciones de ion hidrógeno, $[H^+]$. Así, en la titulación del álcali se comienza con 100 ml de álcali *N* y en la del ácido se tiene igual cantidad de álcali libre cuando el volumen total es de 300 ml. *(N. del T.)*

de equivalencia. En la Fig. 7 se representan en escala mayor que en la Fig. 6, los intervalos de las curvas de neutralización, correspondientes a las proximidades del punto de equivalencia y, también, los intervalos de pH del cambio de color de algunos indicadores comunes.

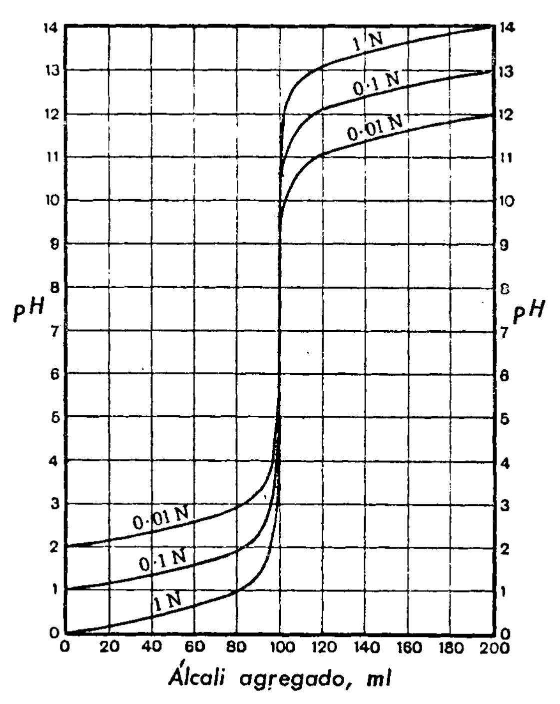


Fig. 6. — Curvas de neutralización de 100 ml de HCl con NaOH de la misma normalidad (calculadas).

Para *soluciones N*, resulta evidente que se puede emplear cualquier indicador, cuya zona de viraje se encuentre entre pH 3 y pH 10,5. El cambio de color será nítido y el error de titulación desestimable.

Cuando se emplean *soluciones 0,1 N*, deben usarse indicadores cuya zona de viraje se encuentre entre pH 4,5 y 9,5. La heliantina se encuentra en su mayor parte en forma alcalina cuando se ha agregado 99,8 ml de álcali, y el error de titulación será de 0,2 %, tolerable en la mayoría de los casos prácticos; de modo que se puede tomar como punto final de la titulación de un ácido con una solución valorada de hidróxido de sodio empleando la heliantina como indicador, el que corresponde a la aparición del color amarillo de la forma alcalina.

El error de titulación es, también, admisible si se emplea fenolftaleína como indicador.

Cuando se emplean *soluciones 0,01 N*, la zona de viraje de los indicadores utilizables es más limitada: entre *p*H 5,5 y *p*H 8,5. Los indicadores que satisfacen esta condición son: rojo de metilo, azul de bromotimol y rojo de fenol. Si se emplea

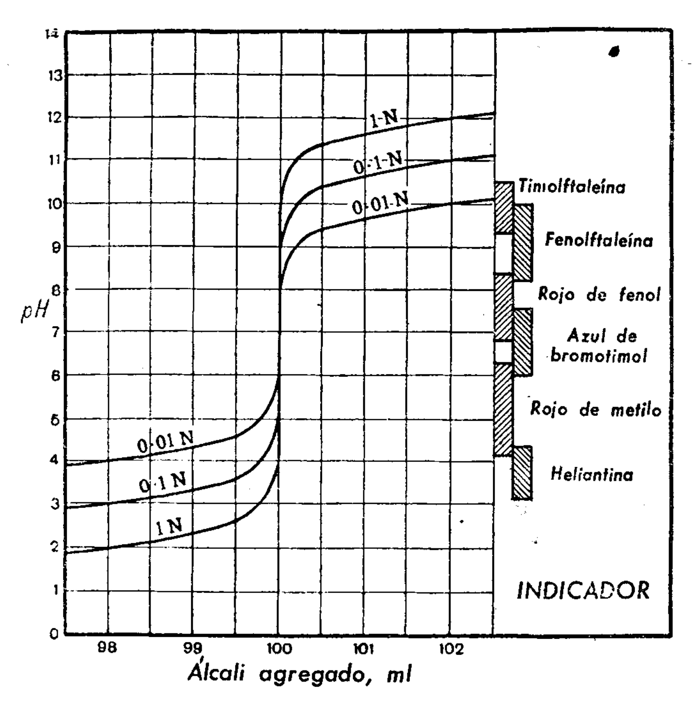


FIG. 7. — Curvas de neutralización de 100 ml de HCl con NaOH de la misma concentración, en la proximidad del punto de equivalencia (calculadas).

heliantina en la titulación de 100 ml de HCl 0,01 *N* con NaOH 0,01 *N*, el error de titulación es de 1-2 %.

Lo que se acaba de ver, es válido si las soluciones no contienen dióxido de carbono. En realidad, el dióxido de carbono se halla presente, por lo común, en las soluciones (comparar con Secc. I, 27); puede provenir de pequeñas cantidades de carbonato del hidróxido de sodio y/o de la atmósfera. El dióxido de carbono está en equilibrio con ácido carbónico, el que actúa como ácido débil en sus dos ionizaciones, primaria y secundaria. Esto motiva un pequeño error cuando se emplean indicadores cuya zona de viraje se encuentra a *p*H mayor que 5, por ejemplo, fenolftaleína o timolftaleína.

Muchos indicadores que viran en la zona ácida, tales como la heliantina y el amarillo de metilo, no son afectados por el ácido carbónico. Kolthoff ha calculado la diferencia de los volúmenes de solución de hidróxido de sodio, al emplear heliantina y fenolftaleína como indicador; encontrando que no es mayor que 0,15-0,20 ml de hidróxido de sodio 0,1 *N*, cuando se titulan 100 ml de ácido clorhídrico 0,1 *N*. Para eliminar el error debido a la presencia de dióxido de carbono, se elige un indicador, cuyo viraje se encuentre por debajo de *p*H 5, o bien se hace hervir la solución aun ácida, y se continúa la titulación con la solución ya fría. Al hervir se elimina el dióxido de carbono. Este procedimiento tiene especial importancia cuando se titulan soluciones diluídas, por ejemplo, 0,01 *N*.

I, 33. Neutralización de un ácido débil con una base fuerte. — Se verá únicamente el caso de soluciones 0,1 *N*; para otras concentraciones se pueden hacer razonamientos similares. Sea, por ejemplo, la neutralización de 100 ml de ácido acético 0,1 *N* ($K_a = 1{,}82 \times 10^{-5}$; $pK_a = 4{,}75$) con solución de hidróxido de sodio 0,1 *N*. El *p*H de la solución, en el punto de equivalencia, está dado por (Secc. I, 19):

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a + \tfrac{1}{2} \log c = 7{,}00 + 2{,}37 + \tfrac{1}{2}\,(-\,1{,}30) = 8{,}72$$

Para obtener la curva de neutralización, se pueden calcular los valores de *p*H correspondientes a distintos agregados de solución valorada mediante la expresión aproximada de la ley de acción de masa:

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O^-]}{[H\,.\,C_2H_3O_2]} = K_a \qquad (1)$$

de donde

$$[H^+] = \frac{[H\,.\,C_2H_3O_2] \times K_a}{[C_2H_3O_2^-]}$$

y

$$pH = \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} + pK_a \qquad (2)$$

La concentración del ácido, para cada punto, debe ser igual a la del ácido que no ha sido neutralizado, y la concentración de la sal, igual a la del álcali que se ha agregado. Estas aproximaciones no son válidas al comienzo de la neutralización; pueden aceptarse sólo porque interesa la variación del *p*H en las proximidades del punto de equivalencia.

El *p*H de una solución de ácido acético 0,1 *N* se calcula mediante la expresión (1); la disociación del ácido es relativamente pequeña, por lo que se la puede desestimar al expresar la concentración de ácido acético y es una aproximación aceptable en este caso, $[H\,.\,C_2H_3O_2] = 0{,}1$. Así, de la (1), se tiene:

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H \cdot C_2H_3O_2]} = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[H^+]^2}{0{,}1} = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{1{,}82 \times 10^{-6}} = 1{,}35 \times 10^{-3}$$

de donde

$$pH = 2{,}87$$

Cuando se han agregado 50 ml de álcali 0,1 N se tiene:

$$[\text{Sal}] = \frac{50 \times 0{,}1}{150} = 3{,}33 \times 10^{-2}$$

y

$$[\text{Ácido}] = \frac{50 \times 0{,}1}{150} = 3{,}33 \times 10^{-2}$$

$$pH = \log \frac{3{,}33 \times 10^{-2}}{3{,}33 \times 10^{-2}} + 4{,}75 = 4{,}75\ *$$

Los valores de los pH de los demás puntos de la curva de titulación se calculan en forma similar. Después de pasar el punto de equivalencia, la solución contiene iones oxhidrilo, OH^-, en exceso, lo que disminuye la hidrólisis de la sal; se puede admitir, con suficiente aproximación, que el pH de la solución sea el que corresponde a la concentración de oxhidrilo, $[OH^-]$, debida al exceso de base presente, de manera que después del punto de equivalencia, la curva de titulación coincide prácticamente con la del ácido clorhídrico 0,1 N (Fig. 6 y Tabla XI). Estos valores figuran en la Tabla XII, y están representados gráficamente en la fig. 8.

TABLA XII. NEUTRALIZACIÓN DE 100 ml DE ÁCIDO ACÉTICO 0,1 N ($K_a = 1{,}82 \times 10^{-5}$, $pK_a = 4{,}75$) y de 100 ml de HA 0,1 N ($K_a = 1 \times 10^{-7}$, $pK_a = 7{,}0$) con hidróxido de sodio 0,1 N

NaOH 0,1 N. Agregado ml	pH $H \cdot C_2H_3O_2$ 0,1 N	HA ($K_a = 1 \times 10^{-7}$) 0,1 N pH
0	2,9	4,0
10	3,8	6,0
25	5,7	6,5
50	7,0	7,0
90	7,4	8,0
99,0	4,3	9,0
99,5	4,7	9,3
99,8	6,7	9,7
99,9	7,7	9,8
100	8,7	9,9

* Se debe recordar (Secc. I, 20) que en la solución de un ácido débil que se ha neutralizado hasta la mitad, es decir, en una solución que tiene igual concentración del ácido y de la sal del mismo, el pH es igual a pK_a. *(N. del T.)*

Se dan, además, los valores que corresponden a la titulación de 100 ml de solución 0,1 N de un ácido más débil ($K_a = 1 \times \times 10^{-7}$) con hidróxido de sodio 0,1 N a temperatura ambiente.

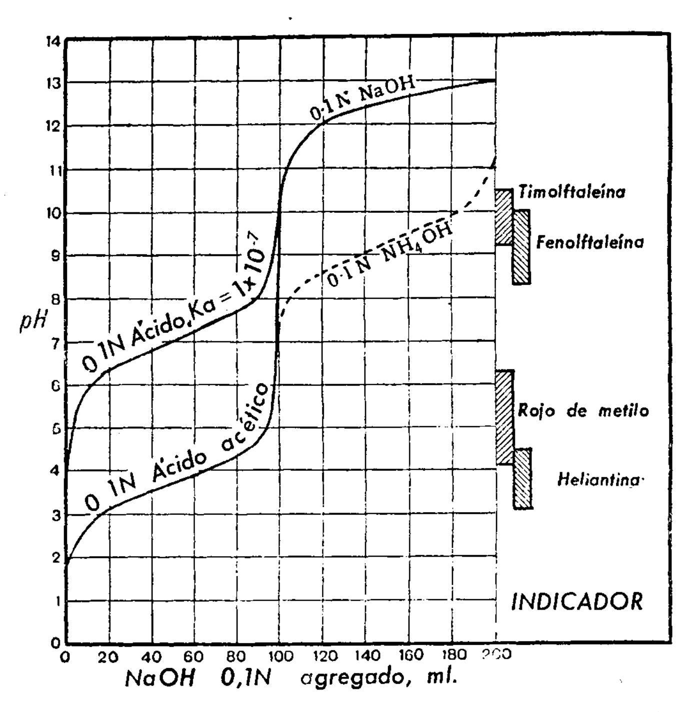


FIG. 8. — Curvas de neutralización de ácido acéptico 0,1 N y de un ácido HA ($H_a = 1 \times 10^{-7}$) 0,1 N con hidróxido de sodio 0,1 N (calculadas).

De la curva de neutralización resulta evidente que no se pueden emplear como indicadores la heliantina y el rojo de metilo para titular el ácido acético 0,1 N con hidróxido de sodio 0,1 N. Al punto de equivalencia corresponde pH 8,7, por lo que se requiere un indicador cuyo viraje se encuentre en zona ligeramente alcalina, como la fenolftaleína, la timolftaleína o azul de timol (como base, pH 8,0-9,6). Para un ácido cuya $K_a = 10^{-7}$, al punto de equivalencia corresponde pH = 10; pero en este caso la variación de pH, en las proximidades del punto de equivalencia, es mucho menos pronunciada, debido a una hidrólisis considerable. Empleando fenolftaleína, el cambio de color tiene lugar entre el agregado de 92 y 100 ml de NaOH 0,1 N; de manera que el punto final no es nítido y el error de titulación es importante. La timolftaleína cubre una zona de pH 9,3-10,5; si se emplea este indicador, el punto final estará

mejor definido que con la fenolftaleína, aunque el cambio de color también es gradual, y el error de titulación es aproximadamente 0,2 por ciento *. Los ácidos cuya constante de ionización sean menores que 10^{-7}, no se pueden titular satisfactoriamente, en soluciones 0,1 N, empleando un indicador simple.

En general, se puede establecer que los ácidos débiles ($K_a > 5 \times 10^{-6}$) se pueden titular empleando fenolftaleína, timolftaleína o azul de timol como indicador.

I, 34. Neutralización de una base débil con un ácido fuerte. — Se puede tomar como ejemplo la titulación de 100 ml de hidróxido de amonio 0,1 N ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$, $pK_b = 4{,}75$) con ácido clorhídrico 0,1 N a temperatura ambiente. El pH de la solución, en el punto de equivalencia, está dado por la expresión (Secc. I, 19):

$$pH = \tfrac{1}{2} K_w - \tfrac{1}{2} pK_b - \tfrac{1}{2} \log c = 7{,}00 - 2{,}37 - \tfrac{1}{2} (-1{,}30) = 5{,}28$$

Para obtener la curva de neutralización, se pueden calcular los valores de pH correspondientes a los agregados de solución valorada mediante la expresión aproximada de la ley de acción de masa:

$$\frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4 \cdot OH]} = K_b \qquad (1)$$

de donde

$$[OH^-] = \frac{[NH_4 \cdot OH] \times K_b}{[NH_4^+]} \qquad (2)$$

$$pOH = \log \frac{[Sal]}{[Base]} + pK_b \qquad (3)$$

$$pH = pK_w - pOH$$

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[Sal]}{[Base]} \qquad (4)$$

Para cualquier punto se toma la concentración de la base igual a la de la base que no ha sido neutralizada, y la de la sal igual a la concentración del ácido agregado. Al comienzo de la neutralización estas aproximaciones no son válidas, pero el error introducido es pequeño. Después del punto de equivalencia, la solución contiene un exceso de iones hidrógeno, H^+, lo cual reduce mucho la hidrólisis de la sal y entonces se puede

* Si se efectúa la titulación empleando un tipo de comparación obtenido, por ejemplo, con una solución reguladora y un agregado de indicador igual al que se emplea, el pH del punto final de la titulación difiere en menos de 0,2 de pH del que corresponde al tipo. Según la Tabla XII, al punto de equivalencia le corresponde pH 9,9 y para un pH 9,7 se han agregado 99,8 ml de solución, por lo que el error de titulación es de 0,2 %. En la práctica, los tipos de comparación, cuando son de empleo frecuente, no se los prepara con solución reguladora e indicador, porque modifican el color con el tiempo, sino que se usan tipos permanentes: soluciones coloreadas de sales inorgánicas, por ejemplo, cloruro de cobalto, cloruro férrico, sulfato de cobre, etc., de modo de obtener el mismo color, a la vista, que el de la solución reguladora con el indicador. *(N. del T.)*

admitir, con suficiente aproximación, que las subsiguientes variaciones de pH sean debidas al exceso de ácido agregado, de manera que en esta parte la curva de titulación casi coincide con la del hidróxido de sodio 0,1 N (Fig. I, 32, 1 y Tabla XI).

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIII y se representan gráficamente en la fig. I, 34, 1. Se incluyen, además, los resultados correspondientes a la titulación de 100 ml

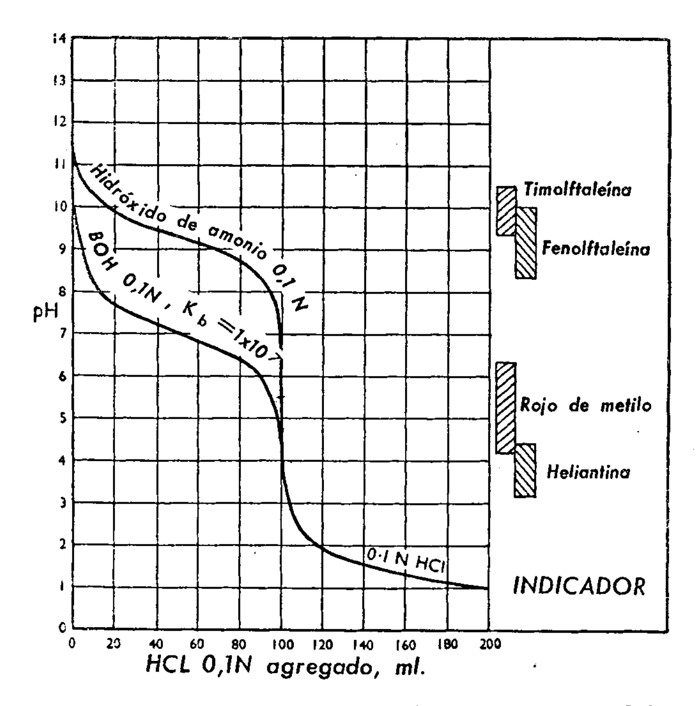


FIG. 9. — Curvas de neutralización de 100 ml de hidróxido de amonio ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$; $pK_b = 4{,}75$) y de BOH 0,1 N ($K_b = 1 \times 10^{-7}$; $pK_b = 7{,}0$) con ácido clorhídrico 0,1 N.

de una solución 0,1 N de una base más débil ($K_b = 1 \times 10^{-7}$; $pK_b = 7{,}0$).

Es evidente que ni la timolftaleína ni la fenolftaleína, se pueden emplear en la titulación de hidróxido de amonio 0,1 N. Al punto de equivalencia le corresponde un pH 5,3, por lo que es necesario emplear un indicador cuyo viraje se encuentre en la zona ligeramente ácida (pH 3-6,5), como heliantina, rojo de metilo, azul de bromofenol o verde de bromo cresol. Estos últimos indicadores pueden ser utilizados en la titulación de cualquier base débil ($K_b > 5 \times 10^{-6}$) con ácidos fuertes.

TABLA XIII. NEUTRALIZACIÓN DE 100 ml DE HIDRÓXIDO DE AMONIO 0,1 N ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; $pK_b = 4,75$) y de 100 ml de BOH ($K_b = 1 \times 10^{-7}$; $pK_b = 7,0$) 0,1 N, con ácido clorhídrico 0,1 N

HCl 0,1 N Agregado ml	$NH_4 . OH$ 0,1 N pH	BOH 0,1 N ($K_b = 1 \times 10^{-7}$) pH
0	11,1	10,0
10	10,2	8,0
25	9,8	7,5
50	9,3	7,0
90	8,3	6,1
99,0	7,3	5,0
99,5	7,0	4,7
99,8	6,6	4,3
99,9	6,3	4,0
100	5,3	4,0

Para una base débil ($K_b = 1 \times 10^{-7}$; $pK_b = 7,0$) se puede emplear, como indicador, azul de bromo fenol o heliantina. Con verde de bromo cresol y con rojo de metilo no se obtiene un cambio nítido de color y el error sería mayor.

I, 35. Neutralización de un ácido débil con una base débil. — Se puede tomar como ejemplo la titulación de 100 ml de ácido acético 0,1 N ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$; $pK^a = 4,75$) con hidróxido de amonio 0,1 N ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; $pK_b = 4,75$). El pH de la solución, en el punto de equivalencia, está dado por la expresión sección, I, 19) :

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a - \tfrac{1}{2}\, pK_b = 7,0 + 2,37 - 2,37 = 7,0$$

El cálculo de la curva de neutralización es complicado *. La curva de neutralización de la titulación de 100 ml de ácido acético 0,1 N, con hidróxido de amonio 0,1 N, a temperatura ambiente, se representa con línea punteada en la fig. 8. La característica principal de esta curva es que la variación del pH es poco pronunciada, aun en las proximidades del punto de equivalencia, y evidentemente, con mayor razón, en el resto de la curva. No hay una variación brusca del pH, y en consecuencia, con un indicador simple no se obtiene un punto final nítido. A veces se dispone de un indicador mezcla, que da un cambio nítido de color en un intervalo muy estrecho de pH. Así, para la titulación de ácido acético con solución de hidróxido de amonio se puede emplear el rojo neutro-azul de metileno (Secc. I, 29). Siempre que sea posible es preferible evitar las titulaciones en que el ácido y la base sean débiles.

* Se puede consultar, por ejemplo, S. GLASSTONE, *The Electrochemistry of Solutions*, 3ª Ed., págs. 224 y sig. (Methuen, 1945).

I, 36. Neutralización de un ácido polibásico con una base fuerte. — La forma de la curva de titulación depende de los valores relativos de las constantes de ionización. Se admite, en lo que sigue, que las titulaciones se efectúan a temperatura ambiente y que la concentración de las soluciones es 0,1 *N* o mayor. En el caso de un ácido dibásico, si la relación entre las constantes de disociación primaria y secundaria es muy grande ($K_1/K_2 > 10.000$), la solución de dicho ácido se comporta como si fuese la de una mezcla de ácidos, cuyas constantes fuesen K_1 y K_2 respectivamente; pudiendo aplicarse, entonces, lo ya visto antes. Así, para el ácido sulfuroso, en que $K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$ y $K_2 = 1,0 \times 10^{-7}$, resulta evidente que haya un cambio brusco de *p*H en las proximidades del primer punto de equivalencia; para la segunda etapa, la variación es menos pronunciada, aun cuando es posible emplear timolftaleína como indicador (Fig. 8). Para el ácido carbónico en que $K_1 = 4,3 \times \times 10^{-7}$ y $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$, sólo se observa con cierta claridad, la primera etapa en la curva de neutralización (figura 8); la segunda etapa es tan débil que no se puede reconocer el punto de inflexión y no existe ningún indicador para la titulación directa. Para la primeta etapa, se puede emplear azul de timol (ver Secc. I, 34), aunque es más conveniente una mezcla de azul de timol (3 partes) y rojo de cresol (1 parte) (ver Secc. I, 34); con fenolftaleína, la variación de color es más bien gradual, y el error puede llegar a ser de varias unidades por ciento.

Se puede demostrar *, que la concentración de ion hidrógeno, $[H^+]$, correspondiente al primer punto de equivalencia de un ácido dibásico, está dado por

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}$$

donde: K_1 y K_2 son las constantes de ionización primaria y secundaria del ácido, y *c*, la concentración en el primer punto de equivalencia. Si K_1 es muy pequeña con respecto a *c*, la expresión anterior se reduce a

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

de donde **

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1 + \tfrac{1}{2}\, pK_2$$

* Ver, por ejemplo, *ibíd.* p. 232 y sig.

** En el punto de equivalencia, se tiene una solución de la sal ácida del ácido dibásico: así, en el caso del ácido carbónico, una solución de bicarbonato. El ion bicarbonato, HCO_3^-, se disocia, segunda ionización del H_2CO_3, dando

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--} \qquad (1)$$

además, el ion hidrógeno está en equilibrio con el ion bicarbonato (primera ionización del H_2CO_3) según

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (2)$$

Si tan sólo hubiera ionización del ion bicarbonato (1), la concentración del ion carbo-

Cuando se conoce la curva de neutralización, y en consecuencia el pH que corresponde al punto de equivalencia, resulta fácil elegir un indicador apropiado para la titulación de un ácido dibásico, siempre que K_1/K_2 sea mayor que 10^4. Para muchos ácidos dibásicos, sin embargo, las dos constantes de disociación no difieren tanto, y no es posible distinguir las dos etapas de la neutralización. Si K_2 no es menor que 10^{-7}, se puede titular todo el hidrógeno reemplazable, todo el hidrógeno ácido, por ejemplo, los ácidos: sulfúrico (en la primera etapa es un ácido fuerte), oxálico, malónico, succínico y tartárico (ver las constantes de disociación en Secc. 1, 4, Tabla II).

Consideraciones similares se aplican a los ácidos tribásicos. Se puede tomar como ejemplo el caso del ácido ortofosfórico, en que, $K_1 = 7{,}5 \times 10^{-3}$ y $pK_1 = 2{,}12$; $K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$ y $pK_2 = 7{,}21$; $K_3 = 5 \times 10^{-13}$ y $pK_3 = 12{,}30$. Se tiene que $K_1/K_2 = 1{,}2 \times 10^5$ y $K_2K/_3 = 1{,}2 \times 10^5$; de manera que el ácido ortofosfórico en solución se comporta como una mezcla de tres ácidos monobásicos, cuyas constantes de disociación son iguales a K_1, K_2 y K_3 respectivamente. Durante la neutraliza-

nato, $[CO_3^{--}]$, sería igual a la de ion hidrógeno $[H^+]$; pero como coexiste el equilibrio entre el ion hidrógeno y el ion bicarbonato, (2), el ion hidrógeno se combina con el ion bicarbonato para dar ácido carbónico, siendo evidente que

$$[CO_3^{--}] = [H^+] + [H_2CO_3] \quad (3)$$

es decir, que la concentración de carbonato $[CO_3^{--}]$ es igual a la concentración de ion hidrógeno, $[H^+]$, más la concentración de ácido carbónico, $[H_2CO_3]$.

Si se considera la ionización del ácido carbónico, se tiene

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3]}{[H_2CO_3]} \quad (5)$$

de donde

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]\,[HCO_3]}{K_1} \quad (6)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[CO_3^{--}]}{[HCO_3^{--}]} \quad (7)$$

de donde

$$[CO_3^{--}] = \frac{K_2\,[HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (8)$$

Sustituyendo en (3) la (6) y (8), se tiene

$$\frac{K_2\,[HCO_3^-]}{[H^+]} = [H^+] + \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{K_1} = [H^+]\left(1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_1}\right) = [H^+]\,\frac{K_1 + [HCO_3^-]}{K_1}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_1K_2\,[HCO_3^-]}{K_1 + [HCO_3^-]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2\,[HCO_3^-]}{K_1 + [HCO_3^-]}}$$

Un razonamiento similar se puede efectuar para el caso general de un ácido dibásico, llegándose, entonces, a la fórmula que figura en el texto. En esta deducción no se ha tenido en cuenta la ionización del agua. *(N. del T.)*

ción, hasta casi terminar la primera etapa, la ionización secundaria no es apreciable, y en igual forma se llega casi hasta el fin de la segunda etapa sin que la ionización terciaria sea apreciable. El pH del primer punto de equivalencia está dado aproximadamente por

$$pH = \tfrac{1}{2}\, p\,K_1 + \tfrac{1}{2}\, p\,K_2 = \frac{2{,}12}{2} + \frac{7{,}21}{2} = 4{,}66$$

que es le pH de una solución de, por ejemplo, $K\,H_2\,PO_4$ y el pH que corresponde al segundo punto de equivalencia está dado por

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_2 + \tfrac{1}{2}\, pK_3$$

$$pH = \frac{7{,}21}{2} + \frac{12{,}30}{2} = 9{,}75$$

que es el pH de una solución de, por ejemplo, K_2HPO_4.

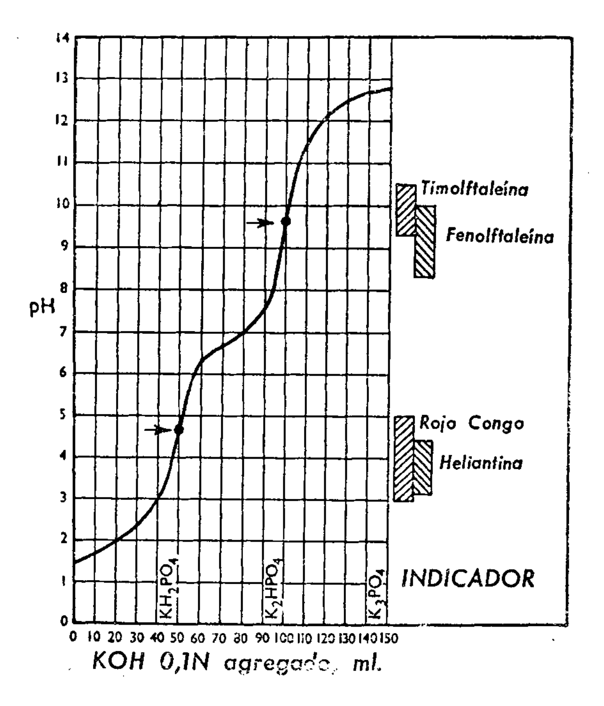


FIG. 10. — Titulación de 50 ml de H_3PO_4 0,1 M, con KOH 0,1 N.

En la tercera etapa la curva es muy achatada, y no se dispone de ningún indicador que permita una titulación directa con un error aceptable. El pH del tercer punto de equivalencia

se puede calcular aproximadamente, mediante la expresión (Secc, I, 19:

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_w + \tfrac{1}{2} pK_a + \tfrac{1}{2} \log c\,*$$

para una solución 0,1 *M*, se tiene

$$pH = 7{,}00 + 6{,}15 + (-\,0{,}50) = 12{,}65$$

que es el *p*H de una solución 0,1 *M* de, por ejemplo, K_3PO_4.

Para el primer punto de equivalencia (ácido fosfórico como ácido monobásico), se puede emplear como indicador: heliantina, verde de bromo cresol o rojo Congo. En la segunda etapa, el ácido fosfórico es muy débil (Fig. 8, ácido HA, de $Ka = 1 \times 10^{-7}$) el único indicador simple conveniente es la timolftaleína (ver Secc. I, 34); empleando fenolftaleína se puede tener un error de titulación de varias unidades por ciento. El indicador mezcla, constituído por dos partes de fenolftaleína y una parte de α-naftolftaleína, es el mejor para la determinación del punto final de la neutralización del ácido fosfórico, cuando actúa como dibásico (ver Secc. I, 29). La curva de neutralización de 50 ml de ácido ortofosfórico 0,1 *M*, con hidróxido de potasio 0,1 *N*, determinada experimentalmente por potenciometría, está representada en la Fig. 10.

Hay ácidos tribásicos, por ejemplo, ácido cítrico en que $K_1 = 9{,}2 \times 10^{-4}$, $K_2 = 2{,}7 \times 10^{-5}$ y $K_3 = 1{,}3 \times 10^{-6}$; las tres constantes de disociación son poco diferentes y, en consecuencia, no se pueden reconocer las tres etapas en una titulación. Si $K_3 >$ *ca.* 10^{-7}, se puede titular todo el hidrógeno ácido; si se conoce K_3 y la concentración resultante, se puede calcular el *p*H del punto de equivalencia, y elegir el indicador que se debe emplear.

I, 37. Titulación de soluciones de sales hidrolizadas. Titulación por desplazamiento. — Son comunes sales de base fuerte y ácido muy débil, como el cianuro de potasio, bórax y carbonato de sodio, y también sales de ácido fuerte y base muy débil, como clorhidrato de anilina. Por eso, estos casos merecen especial atención.

Las sales de base fuerte y ácido débil y las de base débil y ácido fuerte se encuentran casi totalmente hidrolizadas en solución.

Titulación de cianuro de potasio con un ácido fuerte. Sea, como ejemplo, la titulación de 100 ml de cianuro de potasio 0,2 *N*, con ácido clorhídrico 0,2 *N*, a temperatura ambiente. La sal se encuentra totalmente disociada:

$$KCN \rightleftharpoons K^+ + CN^-$$

* La concentración *c*, es la concentración *molar* que corresponde al punto de equivalencia. *(N. del T.)*

La hidrólisis del cianuro se representa por

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Al agregar ácido clorhídrico, se combinan los iones hidrógeno, H^+, del ácido con los iones oxhidrilo, OH^-, producidos por hidrólisis:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Como resultado final se tiene el desplazamiento del ácido débil, cianhídrico, por el ácido fuerte, clorhídrico:

$$CN^- + H^+ \rightleftarrows HCN$$

$$KCN + HCl \rightleftarrows HCN + KCl$$

A estas valoraciones se las denomina *titulaciones por desplazamiento*. El pH del punto de equivalencia se puede calcular conociendo la constante de disociación y la concentración del ácido débil en el punto de equivalencia. Así, en este ejemplo, en el punto de equivalencia, el volumen se ha duplicado, por lo que la concentración del ácido cianhídrico es 0,1 N. Para el ácido cianhídrico es:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [CN^-]}{[HCN]} = 7{,}2 \times 10^{-10}$$

como

$$[H^+] = [CN^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HCN]} = \sqrt{7{,}2 \times 10^{-10} \times 0{,}1} =$$

$$= \sqrt{72} \times 10^{-6} = 8{,}5 \times 10^{-6}$$

de donde:

$$pH = -\log 8{,}5 \times 10^{-6} = 6 - 0{,}93 = 5{,}07.$$

Si se agrega 100,1 ml de ácido clorhídrico, el pH será 4; para 100,2 ml, el pH será 3,7; para 101 ml, el pH será 3; etc. Así, habrá un descenso bastante brusco del pH cuando se pasa el punto de equivalencia. Para un error de titulación menor que 0,2 por ciento, se puede emplear cualquier indicador cuyo viraje se encuentre a un pH 3,7-5,1 (y aun a un pH algo mayor). Se pueden utilizar, pues, los siguientes indicadores: verde de bromo cresol, heliantina, azul de bromo fenol y rojo de metilo.

Titulación de bórax con un ácido fuerte. Para el bórax se aplican consideraciones similares. La reacción de la titulación por desplazamiento está dada por

$$Na_2B_4O_7 + 2\ HCl + 5\ H_2O = 2\ NaCl + 4\ H_3BO_3$$

El ácido bórico se comporta como un ácido débil monobásico, con una constante de disociación de 6×10^{-10}. El pH del punto de equivalencia, en la titulación de bórax 0,2 N con ácido

clorhídrico 0,2 *N*, es el que corresponde al ácido bórico 0,1 *N*. En igual forma que en el caso anterior, se tiene

$$[H^+] = \sqrt{6 \times 10^{-10} \times 0,1} = 7,7 \times 10^{-6}$$

de donde

$$pH = 5,11.$$

Un agregado posterior de ácido clorhídrico, después del punto de equivalencia, motiva un rápido descenso del *p*H, como en el caso del cianuro de potasio. En esta titulación, se pueden emplear los mismos indicadores que para el caso anterior.

Titulación de carbonato de sodio con un ácido fuerte. La solución de carbonato de sodio se puede titular, empleando la reacción de transformación del carbonato, mediante un ácido, en bicarbonato, es decir, cuando ha reaccionado un equivalente gramo de ácido por cada mol de la sal; la ecuación es la siguiente:

$$CO_3^{--} + H^+ = HCO_3^-$$
$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

El *p*H del punto de equivalencia de la primera etapa de la neutralización del ácido carbónico es

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1 + \tfrac{1}{2}\, pK_2 = \frac{6,37}{2} + \frac{10,25}{2} = 8,31$$

y como ya se ha visto (Secc. I, 34), se puede emplear para determinar el punto final, entre otros, el azul de timol, menos satisfactoriamente, fenolftaleína o un indicador mezcla conveniente.

El carbonato de sodio se puede titular también hasta el desplazamiento total del ácido carbónico (dos equivalentes gramo de ácido por mol de la sal). La reacción es:

$$CO_3^{--} + 2\ H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$
$$Na_2CO_3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + H_2CO_3$$

Se llega al mismo punto final, titulando una solución de bicarbonato de sodio, con ácido clorhídrico:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$
$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$$

En la titulación de 100 ml de bicarbonato de sodio 0,2 *N* con ácido clorhídhico 0,2 *N*, el *p*H del punto de equivalencia se puede calcular como para el cianuro de potasio. El *p*H del punto de equivalencia es *ca.* 3,8 (para el H_2CO_3, $K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$; al calcular el *p*H de este punto de equivalencia no se ha tenido en cuenta la ionización secundaria ni la pérdida de ácido carbónico debida al desprendimiento de dióxido de carbono). Se pueden emplear como indicadores el amarillo de metilo, la heliantina, el rojo Congo y el azul de bromofenol. La curva de

neutralización, determinada experimentalmente por potenciometría, para 100 ml de carbonato de sodio 0,1 *N* y ácido clorhídrico 0,1 *N*, se representa en la gráfica de la Fig. 11.

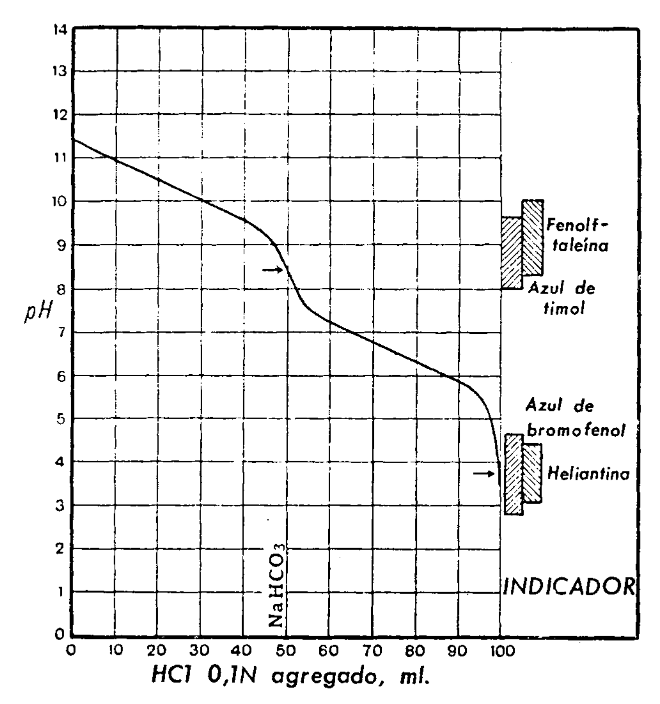


FIG. 11. — Titulación de 100 ml de Na_2CO_3 0,1 *N* con HCl 0,1 *N*.

En forma análoga, se puede tratar el caso de sales de ácidos fuertes y bases débiles, por ejemplo, clorhidrato de anilina ($K_b = 4{,}0 \times 10^{-10}$).

I, 38. Elección de indicadores en titulaciones de neutralización. — Como regla general, para que una titulación se pueda efectuar con suficiente exactitud, debe haber, en las proximidades del punto de equivalencia, por el agregado de un pequeño volumen de reactivo, una variación de *ca.* 2 unidades de *p*H. El *p*H del punto de equivalencia puede calcularse mediante las expresiones dadas en Secc. I, 19; el *p*H, antes y después del punto de equivalencia (± 0,1 a 1 ml), puede calcularse como se ha hecho en titulaciones anteriores, y con dichos valores se puede establecer si se obtendrá un punto final suficientemente nítido en la titulación. También, se puede conocer el *p*H, antes y después del punto de equivalencia, mediante la curva

de neutralización, determinada experimentalmente por potenciometría (Secc. VI, 2-4). Si la variación de pH es suficiente, se elige un inicador cuyo viraje corresponda o esté próximo del punto de equivalencia.

A continuación se dan las conclusiones ya deducidas teóricamente para los distintos casos de neutralizaciones.

Ácido fuerte y base fuerte. Para soluciones 0,1 N, o más concentradas, se puede emplear cualquier indicador cuyo viraje se encuentre entre pH 4,5 y 9,5. Para soluciones 0,01 N, el intervalo de pH es algo menor: 5,5-8,5. En presencia de dióxido de carbono, se debe hervir la solución cuando aun está ácida y después, terminar la titulación con la solución ya fría; también se puede emplear un indicador cuyo viraje esté por debajo de pH 5.

Ácido débil y base fuerte. El pH del punto de equivalencia se calcula mediante la expresión:

$$pH = \tfrac{1}{2}\, p K_w + \tfrac{1}{2}\, p K_a + \tfrac{1}{2} \log c$$

El indicador a emplear, cuando $K_a > 10^{-5}$, debe virar entre pH 7 y pH 10,5; para ácidos más débiles, por ejemplo, cuando $K_a > 10^{-6}$, el intervalo de pH se reduce (8-10 *). En el intervalo de pH 8-10,5, se encuentran los puntos de equivalencia de la mayoría de estas titulaciones, lo que permite el empleo de azul de timol, timolftaleína o fenolftaleína como indicador.

Base débil y ácido fuerte. El pH del punto de equivalencia se calcula mediante la expresión:

$$pH = \tfrac{1}{2}\, p K_w - \tfrac{1}{2}\, p K_b - \tfrac{1}{2} \log c$$

El indicador a emplear cuando $K_b > 10^{-5}$, debe virar entre pH 3 y pH 7; para bases más débiles, por ejemplo cuando $K_b > 10^{-6}$, entre 3 y 5. Se pueden emplear los siguientes indicadores: rojo de metilo, heliantina, amarillo de metilo, verde de bromo cresol y azul de bromo fenol.

Ácido débil y base débil. En la curva de neutralización, en las proximidades del punto de equivalencia, no se observa una variación apreciable del pH, por lo que, generalmente, no se puede emplear un indicador simple.

Estas titulaciones se deben evitar en lo posible**. El pH del

* Lo que es válido, como se puede comprobar mediante la expresión anterior, para concentraciones de ácidos y de bases de empleo frecuente en el laboratorio, es decir, 0,1 N — 0,01 N. *(N. del T.)*

** En las volumetrías de neutralización, se emplean corrientemente soluciones valoradas de ácidos o de bases fuertes. Es así que la neutralización de una base débil con un ácido débil casi no se presenta en el análisis cuantitativo. El empleo de un ácido débil o de una base débil como solución valorada sólo tiene lugar en titulaciones muy particulares, por ejemplo: en algunos métodos, ya fuera de uso, para la determinación del óxido de calcio libre en cementos, se emplean soluciones valoradas de ácidos orgánicos. *(N. del T.)*

punto de equivalencia se calcula, en forma aproximada, mediante la siguiente expresión:

$$pH = \tfrac{1}{2}\, p\,K_w + \tfrac{1}{2}\, p\,K_a - \tfrac{1}{2}\, p\,K_b$$

En ciertos casos, conviene emplear un indicador mezcla, cuyo cambio de color ocurre en un intervalo más estrecho de *p*H; así, por ejemplo, para titular una solución de hidróxido de amonio con ácido acético se puede emplear el indicador mezcla rojo neutro-azul de metileno.

Como norma general, cuando un indicador no permite obtener un punto final definido, conviene preparar un tipo de comparación con un volumen igual de una solución que contenga la misma cantidad del indicador y de los productos finales de la titulación y de cualquier otro componente presente en la solución valorada o en la que se titula. Se toma como punto final de la titulación, el que corresponda al mismo color que tiene el tipo de comparación.

TEORÍA DE LAS TITULACIONES DE PRECIPITACIÓN Y DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

I, 39. Titulaciones de precipitación. — Las volumetrías de precipitación más importantes, son las que emplean como solución valorada nitrato de plata. Se denominan métodos argentimétricos y corresponden a la argentimetría. Se verá a continuación, tan sólo, la teoría de la argentimetría, que se aplica también a otras titulaciones de precipitación.

En la titulación de 100 ml de cloruro de sodio 0,1 *N*, con nitrato de plata 0,1 *N*, se pueden calcular las concentraciones y potenciales de ion cloruro, y de ion plata si se conoce el volumen y concentración inicial de ion cloruro, los volúmenes agregados de la solución valorada de nitrato de plata y el producto de solubilidad del cloruro de plata que, a temperatura ambiente, es $1{,}2 \times 10^{-10}$.

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = S_{AgCl} = 1{,}2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^+ + pCl^- = p\,AgCl = 9{,}92$$

La concentración inicial de ion cloruro es 0,1 equivalente gramo por litro, $[Cl^-] = 0{,}1\,N$, o sea, $pCl^- = 1$ ver Secc. I, 17). Cuando se ha agregado 50 ml de nitrato de plata 0,1 *N* queda 50 ml de cloruro de sodio 0,1 *N*, en un volumen de 150 ml; por lo que

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 0{,}1}{150} = 3{,}33 \times 10^{-2}; \qquad \text{luego} \quad pCl^- = 1{,}48$$

y $$p\,Ag^+ = p\,Ag\,Cl - p\,Cl^- = 9{,}92 - 1{,}48 = 8{,}44$$

Para 90 ml de solución de nitrato de plata 0,1 *N*, agregado, se tiene:

$$[Cl^-] = \frac{10 \times 0,1}{190} = 5,3 \times 10^{-3}; \qquad \text{luego} \quad p\,Cl^- = 2,28$$

y $$p\,Ag^+ = p\,AgCl - p\,Cl^- = 9,92 - 2,28 = 7,64$$

En esta forma, se calculan las concentraciones y los respectivos potenciales de los iones cloruro y plata hasta llegar al punto de equivalencia. En el punto de equivalencia, se tiene:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{S_{AgCl}}$$

$$p\,Ag^+ = p\,Cl^- = \tfrac{1}{2}\,p\,AgCl = \frac{9,92}{2} = 4,96$$

pues, es una solución saturada de cloruro de plata, en la que los iones cloruro y plata se encuentran en concentraciones iguales.

Para 100,1 ml de solución de nitrato de plata 0,1 *N*, se tiene:

$$[Ag^+] = \frac{0,1 \times 0,1}{200,1} = 5 \times 10^{-5}; \qquad \text{luego} \quad p\,Ag^+ = 4,30$$

y $$p\,Cl^- = p\,AgCl - p\,Ag^+ = 9,92 - 4,30 = 5,62\,*$$

En la Tabla XIV, figuran los valores calculados para el agregado de hasta 110 ml de solución de nitrato de plata 0,1 *N*. También se encuentran en esa tabla, los valores correspondientes a la titulación de 100 ml de yoduro de potasio 0,1 *N* con nitrato de plata 0,1 *N* ($S_{AgI} = 1,7 \times 10^{-16}$; $p\,S_{AgI} = 15,8$) **.

Los potenciales de ion plata, $p\,Ag^+$, en las proximidades del punto de equivalencia, o sea, entre 99,8 y 100,2 ml, tienen una variación apreciable, siendo más pronunciada en la titulación de yoduro que en la de cloruro, pues el producto de solubilidad del cloruro de plata es aproximadamente un millón de veces (*ca.* $\cong 10^6$) mayor que el del yoduro de plata. La variación de $p\,Ag^+$ se ve claramente en la curva de titulación, Fig. 12, en la que se representa $p\,Ag^+$, desde 10 % antes, hasta 10 %

* No es rigurosamente exacto, pues el cloruro de plata disuelto da, también, iones plata y cloruro a la solución; la concentración verdadera es *ca.* 1×10^{-5} equivalente gramo por litro. Si la concentración de ion plata agregado en exceso, es diez veces mayor que este valor, es decir $> 10\sqrt{S_{AgCl}}$, el error introducido al no tener en cuenta la concentración iónica producida por la sal disuelta, carece de importancia al estudiar la teoría de la argentimetría.

** En la Secc. I, 8, Tabla IV, figura, para el yoduro de plata, $S_{AgI} = 0,9 \times 10^{-16}$ y $pS_{AgI} = 16,05$ y en *Handbook of Chemistry and Physics*, 30ª ed., Ch. O. Hodgman (1947): $0,32 \times 10^{-16}$ a 13°C y $1,5 \times 10^{-16}$ a 25°C. Sin embargo, prácticamente, para las consideraciones teóricas que se hacen a continuación se pueden tomar: $S_{AgI} = 1,7 \times 10^{-16}$ y $pS_{AgI} = 15,8$. *(N. del T.)*

TABLA XIV. TITULACIONES DE 100 ml DE NaCl 0,1 *N* Y DE 100 ml DE KI 0,1 *N* CON $AgNO_3$ 0,1 *N*
(S_{AgCl} = 1,2 × 10^{-10}, *p* S_{AgCl} = 9,82; S_{AgI} = 1,7 × 10^{-16}, *p* S_{AgI} = 15,8)

$AgNO_3$ 0,1 *N* agregado ml	Titulación de cloruro, NaCl 0,1 *N*		Titulación de yoduro; KI 0,1 *N*	
	p Cl^-	*p* Ag^+	*p* I^-	*p* Ag^+
0	1,0	—	1,0	—
50	1,5	8,4	1,5	14,3
90	2,3	7,6	2,3	13,5
95	2,6	7,3	2,6	13,2
98	3,0	6,9	3,0	12,8
99	3,3	6,6	3,3	12,5
99,5	3,7	6,2	3,7	12,1
99,8	4,0	5,9	4,0	11,8
99,9	4,3	5,6	4,3	11,5
100,0	5,0	5,0	7,9	7,9
100,1	5,6	4,3	11,5	4,3
100,2	5,9	4,0	11,8	4,0
100,5	6,3	3,6	12,2	3,6
101	6,6	3,3	12,5	3,3
102	6,9	3,0	12,8	3,0
105	7,3	2,6	13,2	2,6
110	7,6	2,3	13,5	2,4

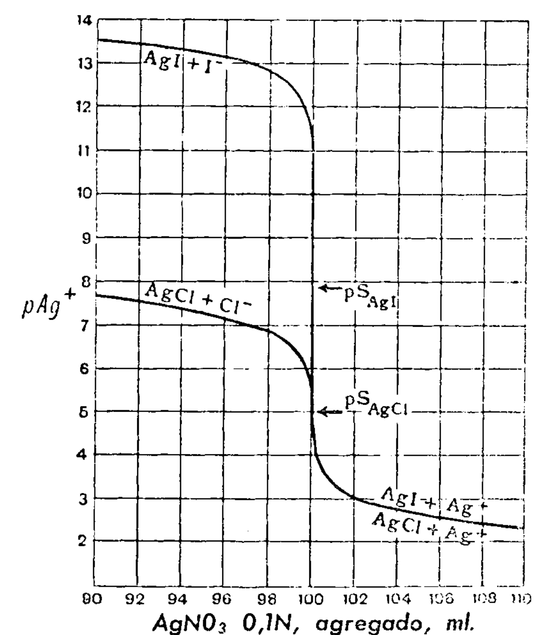


FIG. 12. — Curvas de titulación de 100 ml de NaCl 0,1 *N* y de 100 ml de KI 0,1 *N* con $AgNO_3$ 0,1 *N* (calculadas).

después del punto de equivalencia, en las titulaciones de cloruro 0,1 *N* y de yoduro 0,1 *N*, respectivamente, con nitrato de plata 0,1 *N*. Por titulación potenciométrica se obtiene una curva casi igual empleando electrodo de plata (ver Secc. VI, 2-4); los valores de p Ag^+ se calculan en función de la fuerza electromotriz, en la misma forma que en la determinación de pH.

I, 40. Titulaciones de formación de complejos. — Un ejemplo es la titulación de cianuro con solución valorada de nitrato de plata, método propuesto inicialmente por Liebig (1851). Cuando se agrega una solución de nitrato de plata a una solución que contiene iones cianuro, por ejemplo, un cianuro alcalino, al ponerse en contacto las dos soluciones, se forma un precipitado blanco; pero agitando se redisuelve, debido a la formación del ion complejo argentocianuro, muy estable, cuya sal alcalina es soluble:

$$Ag^+ + 2\ CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$$

$$AgNO_3 + 2\ KCN \rightleftarrows K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

Cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia, un nuevo agregado de solución de nitrato de plata produce la precipitación de argentocianuro de plata, denominado impropiamente cianuro de plata:

$$Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag\ [Ag(CN)_2]$$

$$AgNO_3 + K\ [Ag(CN)_2] = Ag\ [Ag(CN)_2] + KNO_3$$

El punto final de la titulación se reconoce por la formación de un precipitado o turbiedad permanente.

Se verá, ahora, la aplicación de esta reacción en determinaciones cuantitativas, y se calculará el error de titulación. La constante de inestabilidad (Secc. I, 12; Tabla V) del ion complejo argentocianuro, a temperatura ambiente es

$$\frac{[Ag^+] \times [CN^-]^2}{[\{Ag(CN)_2\}^-]} = 1{,}0 \times 10^{-21}$$

Si, por ejemplo, la solución de cianuro de potasio que se titula es equivalente a 10 ml de nitrato de plata 0,1 *N* y el volumen en el punto final, es 100 ml, la concentración del complejo K $[Ag(CN)_2]$ será 0,01 molar. Los iones plata, Ag^+, y cianuro, CN^-, presentes en la solución, provienen de la disociación del ion complejo $[Ag(CN)_2]^-$. En el punto de equivalencia

$$[CN^-] = 2\ [Ag^+] = 2\ x$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de inestabilidad del argentocianuro, se tiene:

$$\frac{[Ag^+] \times [CN^-]^2}{[\{Ag(CN)_2\}^-]} = 1,0 \times 10^{-21} = \frac{x \times (2\,x)^2}{0,01}$$

de donde

$$x^3 = \frac{1,0 \times 10^{-21} \times 0,01}{4} = 2,5 \times 10^{-24}$$

y

$$x = \sqrt[3]{2,5 \times 10^{-24}} = 1,36 \times 10^{-8}$$

o sea

$$[Ag^+] = 1,36 \times 10^{-8}$$

y

$$[CN^-] = 2,72 \times 10^{-8}$$

El producto de solubilidad del argento cianuro de plata es

$$[Ag^+] \times [\{Ag(CN)_2\}^-] = 2,25 \times 10^{-12}$$

Comenzará a precipitar argento cianuro de plata cuando

$$[Ag^+] > \frac{2,25 \times 10^{-12}}{[\{Ag(CN)_2\}^-]} = \frac{2,25 \times 10^{-12}}{0,01} = 2,25 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] > 2,25 \times 10^{-10}$$

La concentración del ion plata, $[Ag^+]$, en el punto de equivalencia es $1,36 \times 10^{-8}$; por lo que la precipitación comenzará "algo antes" de llegar al punto de equivalencia. Pero la diferencia es tan pequeña que el error de titulación es desestimable; en realidad, en la práctica, el punto final de la titulación se observa después del punto de equivalencia, pues se debe formar suficiente cantidad de precipitado como para poder percibirlo visualmente.

El método anterior da resultados satisfactorios, si el reactivo se agrega muy lentamente al aproximarse al punto final; pero no es aplicable a soluciones amoniacales, pues se eliminan iones plata debido a la formación del complejo soluble diamín argéntico $[Ag(NH_3)_2]^+$, (ver Secc. I, 12). En solución amoniacal, en presencia de una pequeña cantidad de yoduro alcalino (G. Dénigès, 1895), el punto final se reconoce por la formación de un enturbiamiento debido a la precipitación de yoduro de plata (ver Secc. I, 11 y 12).

I, 41. Determinación del punto final en titulaciones de precipitación y de formación de complejos. — Existen diversos métodos para establecer el punto final de estas reacciones; se mencionarán los más importantes:

A. Formación de un precipitado coloreado. Un ejemplo lo constituye el método de Mohr (1856) para determinar cloruros y bromuros. En la titulación de una solución neutra de iones cloruro con solución valorada de nitrato de plata, se agrega

una cantidad pequeña de solución de cromato de potasio, que actúa como indicador. En el punto final, los iones cromato se combinan con los iones plata, para formar cromato de plata, rojo, escasamente soluble.

La teoría del comportamiento del indicador, es la siguiente: que, en realidad, es un caso de precipitación fraccionada (Secc. I, 11); las dos sales escasamente solubles son el cloruro de plata ($S_{AgCl} = 1{,}2 \times 10^{-10}$) y el cromato de plata ($S_{Ag_2CrO_4} = 1{,}7 \times \times 10^{-12}$). Considerando un ejemplo tomado de la práctica, la titulación de cloruro de sodio 0,1 *N* con nitrato de plata 0,1 *N* en presencia de algunos ml de solución diluída de cromato de potasio. Al agregar la solución de nitrato de plata, precipita inicialmente sólo cloruro de plata, debido a las concentraciones de cloruro y de cromato, y a los productos de solubilidad del cloruro de plata y del cromato de plata *. Cuando comienza a precipitar cromato de plata, ambas sales precipitadas están en equilibrio con la solución, por lo que se deberá cumplir:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = S_{AgCl} = 1{,}2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2 \times [CrO^{4--}] = S_{Ag_2CrO_4} = 17 \times 10^{-12}$$

En el punto de equivalencia, en la titulación de cloruro, con solución valorada de nitrato de plata, se tiene:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{S_{AgCl}} = \sqrt{1{,}2 \times 10^{-10}} = 1{,}1 \times 10^{-5}$$

Para que a esta concentración de ion plata, $[Ag^+]$, comience a precipitar cromato de plata, la concentración de ion cromato, $[CrO_4^{--}]$, debe ser tal que:

$$[Ag^+]^2 \times [CrO_4^{--}] = (1{,}1 \times 10^{-5})^2 \times [CrO_4^{--}] = S_{Ag_2CrO_4} = 1{,}7 \times 10^{-12}$$

de donde

$$[CrO_4^{--}] = \frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{(1{,}1 \times 10^{-5})^2} = \frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{\mathbf{1{,}2} \times 10^{-10}} = 1{,}4 \times 10^{-2}$$

o sea, la solución de cromato de potasio debe ser 0,014 *M*. Se debe agregar un ligero exceso de solución de nitrato de plata para que sea perceptible el color rojo del cromato de plata. Generalmente se emplea una solución más diluída de cromato de potasio (0,002-0,004 *M*), pues una solución de cromato de potasio de una concentración 0,01-0,02 *M* tiene un intenso color anaranjado, que dificulta ver la aparición del precipitado rojo, de cromato de plata. Se puede calcular fácilmente el error que

---

* Los principiantes, con frecuencia interpretan erróneamente la precipitación fraccionada, cuando dicen en forma general que "de dos sales escasamente solubles precipita primero aquella cuyo producto de solubilidad sea menor". Si así fuese, debería precipitar primero cromato de plata. El error proviene de no tener en cuenta el número de iones que ambas sales, escasamente solubles, dan al ionizarse. Precipita, evidentemente, primero aquel compuesto para el que primero se satisfaga el producto de solubilidad, de acuerdo con los productos de solubilidad de los compuestos y las concentraciones de los respectivos iones. *(Nota del Traductor.)*

se comete, si, por ejemplo, $[CrO_4^{--}] = 0{,}003\,M$; precipitará cromato de plata cuando

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = \sqrt{\frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{3 \times 10^{-3}}} = 2{,}4 \times 10^{-5}$$

La concentración del ion plata, en el punto de equivalencia es, como ya se ha visto

$$[Ag^+] = 1{,}1 \times 10^{-5}$$

El exceso de concentración de ion plata es

$$2{,}4 \times 10^{-5} - 1{,}1 \times 10^{-5} = 1{,}3 \times 10^{-5}$$

equivalente gramo por litro. Si el volumen de la solución en el punto final es de 150 ml, corresponde a $1{,}3 \times 10^{-5} \times 150 \times \times 10^4/1000 = 0{,}02$ ml de nitrato de plata 0,1 *N*. Éste es el error teórico de titulación, que evidentemente es desestimable. En la práctica se debe agregar, además, un pequeño exceso de solución de nitrato de plata para que sea perceptible el precipitado rojo de cromato de plata, que motiva el cambio de color de la solución; este pequeño exceso es del orden de una gota (*ca.* 0,05 ml) de nitrato de plata 0,1 *N*.

El error de titulación aumenta al aumentar la dilución de la solución que se valora y es ya apreciable (*ca.* 0,6 %) cuando la solución es 0,01 *N*; empleando cromato 0,002-0,004 *M*. El error de titulación se corrige determinando el blanco del indicador, por ejemplo, determinando el volumen de solución valorada de nitrato de plata requerido para obtener una coloración perceptible, cuando se agrega a un volumen de agua destilada aproximadamente igual al que corresponde al punto final de la titulación y con la misma cantidad de indicador. Este volumen, blanco del indicador, se resta del volumen de la solución valorada empleada al efectuar la titulación.

La titulación debe efectuarse en solución neutra o ligeramente alcalina, es decir, a *p*H 6,5-9. En solución ácida se forma bicromato y dicromato según la reacción siguiente:

$$2\ CrO_4^{--} + 2\ H^+ \rightleftarrows 2\ HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

Como el bicromato, $HCrO_4^-$, es un ácido débil, la concentración del ion cromato, en medio ácido disminuye y no alcanza el producto de solubilidad del cromato de plata. En soluciones francamente alcalinas, puede precipitar hidróxido de plata, ($S_{AgOH} = 2{,}3 \times 10^{-8}$). Un método simple para neutralizar una solución ácida, es agregarle carbonato de calcio en ligero exceso.

B. Formación de un compuesto soluble coloreado. Un ejemplo lo constituye el método de Volhard (1878), para la titulación de plata en presencia de ácido nítrico libre, con solución

valorada de sulfocianuro de potasio o de amonio. El indicador es una solución de nitrato férrico o de alumbre férrico amónico. El agregado de solución de tiocianato produce primero un precipitado de tiocianato de plata ($A_{gSCN} = 7,1 \times 10^{-13}$):

$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightleftharpoons AgSCN$$

Cuando se ha llegado al punto final, un ligero exceso de tiocianato da una coloración pardo rojiza, debida a la formación del ion complejo ferri-tiocianato *.

$$Fe^{+++} + 6SCN^{-} \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{---}$$

$$2Fe^{+++} + 6SCN^{-} \rightleftharpoons Fe[Fe(SCN)_6] \rightleftharpoons Fe^{+++} + [Fe(SCN)_6]^{---}$$

Este método se puede emplear también para la determinación de cloruros, bromuros y yoduros, en solución ácida. Se agrega un volumen conocido de solución valorada de nitrato de plata, y se titula por retorno, el exceso, con solución valorada de tiocianato. En la titulación de cloruro se tienen, durante la titulación del exceso de iones plata, los equilibrios siguientes:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons Ag\,Cl$$

$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightleftharpoons Ag\,SCN$$

Los precipitados de las dos sales, escasamente solubles, están en equilibrio con la solución, por lo que

$$\frac{[Cl^{-}]}{[SCN^{-}]} = \frac{S_{AgCl}}{S_{AgSCN}} = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{7,1 \times 10^{-13}} = 170$$

Cuando se ha titulado el exceso de plata, el tiocianato puede reaccionar con el cloruro de plata, pues el tiocianato de plata es menos soluble, hasta que la relación $[Cl^{-}]/[SCN^{-}]$ en la solución, según lo establece la expresión anterior, sea 170:

$$AgCl + SCN^{-} \rightleftharpoons AgSCN + Cl^{-}$$

Como esta reacción se produce antes de que reaccionen los iones tiocianato con los iones férricos, motiva un apreciable error de titulación. Es, por tanto, absolutamente necesario evitar la reacción entre el ion tiocianato y el cloruro de plata. Esto se puede conseguir en diversas formas, de las cuales la primera es la más conveniente: 1) Se separa el cloruro de plata por filtración, y se titulan el filtrado y los lavados; 2) se coagula el cloruro de plata, calentando a ebullición para disminuir su superficie específica, por lo que reacciona más lentamente, y se titula una vez frío; 3) se agrega, antes de efectuar la titulación por retorno, algunos ml de éter, o preferentemente, 1 ml de nitrobenceno, que motiva la coagulación y aislamiento de la solución, del cloruro de plata precipitado.

* De acuerdo con Bent y French (1941), la coloración se debe al ion $FeSCN^{++}$:

$$Fe^{+++} + SCN^{-} \rightleftharpoons FeSCN^{++}$$

En el caso de bromuros, se tiene

$$\frac{[Br^-]}{[SCN^-]} = \frac{S_{AgBr}}{S_{AgSCN}} = \frac{3,5 \times 10^{-13}}{7,1 \times 10^{-13}} = 0,5$$

El error de titulación es pequeño y no se presentan dificultades en la determinación del punto final. En la titulación de yoduros se tiene que como el yoduro de plata ($S_{AgI} = 1,7 \times \times 10^{-16}$) es menos soluble que el bromuro, el error de titulación es aún menor; pero la sal férrica que se emplea como indicador, no debe agregarse hasta que haya plata en exceso, pues el yoduro en solución reacciona con el ion férrico:

$$2\ Fe^{+++} + 2I^- \rightleftharpoons 2\ Fe^{++} + I_2$$

C. Empleo de indicadores de adsorción. Como resultado de sus estudios sobre la adsorción, K. Fajans (1923-1924) introdujo un nuevo tipo de indicadores para las titulaciones de precipitación. El empleo de estos indicadores se basa en que en el punto de equivalencia el indicador es adsorbido por el precipitado y, como consecuencia, ocurre una modificación en el indicador que motiva un cambio de color; de ahí que se los denominen *indicadores de adsorción.* Se emplean como indicadores de adsorción, colorantes ácidos, como los de la serie de la fluoresceína, por ejemplo: fluoresceína y eosina, como sales de sodio, o bien, colorantes básicos como los de la serie de la rodamina (por ejemplo: rodamina 6G) al estado de hidrácidos halogenados, por ejemplo: clorhidratos.

La teoría de estos indicadores se basa en propiedades de los coloides (ver Secc. I, 56). Cuando se titula una solución

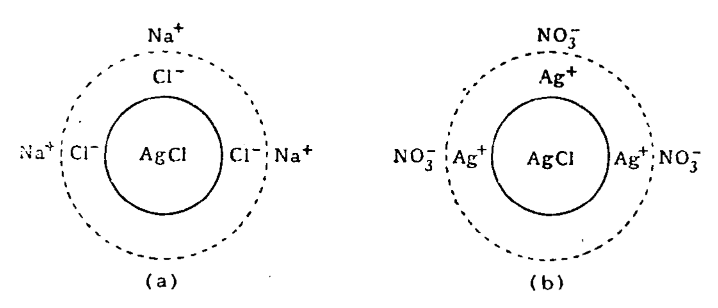


FIG. 13. — (*a*) AgCl precipitado en presencia de exceso de Cl. (*b*) AgCl precipitado en presencia de exceso de Ag^+.

de cloruro con una solución valorada de nitrato de plata, el cloruro de plata precipitado adsorbe iones cloruro (un precipitado adsorbe preferentemente sus propios iones); estos iones constituyen la capa primariamente adsorbida que mantiene, por

adsorción secundaria, iones de carga opuesta (contra-ion) presentes en la solución (lo que se representa, esquemáticamente, en la Fig. 13, *a*). Cuando se ha pasado el punto de equivalencia, los iones plata se encuentran en exceso; son entonces adsorbidos primariamente y los iones nitrato se mantendrán por adsorción secundaria (contra-ion) (Fig. 13, *b*). Si la solución contiene además fluoresceína, en cuanto hay un ligero exceso de iones plata en solución, el anión fluoresceína, que es adsorbido más fuertemente que el ion nitrato, se adsorbe de inmediato y revela su presencia en el precipitado, no por su propio color, que es el color de la solución; sino por la formación de fluoresceinato de plata, de color rojo o rosado, sobre la superficie del precipitado.

En otra interpretación del fenómeno, se admite que el anión fluoresceína, al ser adsorbido como contra-ion, experimenta una modificación en su estructura que hace cambiar su color. El cambio de color ocurre en la superficie del precipitado y no en la solución. Si se agrega cloruro, la suspensión permanecerá rosada hasta que haya cloruro en exceso; el ion plata, Ag^+, adsorbido se transforma en cloruro de plata que adsorbe primariamente el ion cloruro. Los iones de fluoresceína que estaban adsorbidos secundariamente, con color rojo, pasan de nuevo a solución, la que permanece de color amarillo verdoso.

Las condiciones que determinan la elección de un indicador de adsorción son las siguientes:

1) El precipitado se debe separar, preferentemente, en estado coloidal. Se debe evitar la presencia de concentraciones altas de sales neutras, en particular si poseen iones polivalentes, porque motivan la coagulación del precipitado.

La solución no debe ser muy diluída, pues la cantidad de precipitado formado sería muy pequeña y el cambio de color no sería nítidamente percibido con ciertos indicadores.

2) El ion del indicador debe ser de signo opuesto al del ion del reactivo que actúa como precipitante.

3 El ion del indicador no debe ser adsorbido antes de llegar al punto de equivalencia; pero debe ser fuertemente adsorbido inmediatamente después del punto de equivalencia. El ion del indicador no debe ser adsorbido demasiado fuertemente por el precipitado. Si así fuera, la adsorción del ion del indicador sería un proceso primario, y podría tener lugar antes del punto de equivalencia, por ejemplo, (tetrabromofluoresceína) en la situación de cloruro con solución valorada de nitrato de plata.

En la titulación de cloruro, se puede emplear fluoresceína. El indicador es un ácido débil ($K_a \cong 1 \times 10^{-8}$) y no se puede emplear en solución ácida. La titulación se debe efectuar en solución neutra o débilmente acidificada con ácido acético; las soluciones ácidas se tratan con un ligero exceso de acetato de sodio; o bien, se puede emplear como indicador diclorofluores-

ceína, que es un ácido más fuerte, y se puede utilizar en soluciones ligeramente ácidas ($pH > 4{,}4$); este indicador tiene, además, la ventaja de que se lo puede utilizar en soluciones muy diluídas.

Para la titulación de bromuros, yoduros y tiocianatos con solución valorada de nitrato de plata, el indicador conveniente es la eosina; en el punto final, el color que adquiere el precipitado es violeta rojizo. Se obtienen mejores resultados, para yoduros, con dimetil-diyodofluoresceína, que da un color azul-rojizo al precipitado. La titulación de soluciones de plata, con bromuro como reactivo precipitante, se efectúa satisfactoriamente con rodamina 6G; el precipitado adquiere color violeta en el punto final; se obtiene un punto final nítido, con este indicador, en presencia de ácido nítrico hasta una concentración 2 *N*. Los cianuros se pueden titular con solución valorada de nitrato de plata empleando difenilcarbazida como indicador de adsorción (Secc. I, 40); el precipitado adquiere un color violeta pálido en el punto final.

La fenosafranina (en solución acuosa al 0,2 por ciento) se ha empleado como indicador, en la titulación de soluciones de cloruros y de bromuros. Este indicador es una sustancia cristalina de color verde, que da soluciones acuosas, rojo brillante. En la titulación de *iones* cloruro o bromuro, con solución de nitrato de plata, se adsorbe el indicador en el precipitado, en su forma roja; en el punto de equivalencia, el color del indicador adsorbido vira bruscamente al azul, para los bromuros, y al lila, para los cloruros; es menos afectado por la presencia de iones extraños, que los indicadores anteriormente descriptos. Se lo puede emplear en presencia de ácido nítrico de una concentración hasta 0,5 *N*; pero no se lo puede utilizar en presencia de ácido sulfúrico, debido a que se decolora. Es de hacer notar que el mecanismo del comportamiento de la fenosafranina es diferente del de los otros indicadores de adsorción (Fajans, 1938).

La rodamina 6G, clorhidrato de un colorante básico (en solución acuosa al 0,05 por ciento), es un buen indicador para la titulación de iones plata, con una solución valorada de bromuro, en solución diluída de ácido nítrico (la acidez no debe exceder de 0,5 *N*). Mientras los iones plata se encuentran en exceso, el catión del indicador no se adsorbe en forma perceptible por el bromuro de plata. En el punto de equivalencia o después que se ha agregado un muy ligero exceso de bromuro, el precipitado adsorbe fuertemente el colorante y adquiere color azul violáceo. Corrientemente, poco antes del punto final, ocurre una coagulación parcial del bromuro de plata, pero el precipitado permanece sin colorearse.

D. Métodos por enturbiamiento. La aparición de un enturbiamiento se utiliza, algunas veces, para establecer el punto final de una titulación, como ocurre en el método de Liebig para la valoración de cianuros (ver Secc. I, 40). Se verá a continuación el *método a igual enturbiamiento*, debido a Gay Lussac (1832), para la titulación de plata con cloruro. En el punto de equivalencia de la titulación de nitrato de plata con solución de cloruro de sodio, se tiene una solución de nitrato de sodio, saturada de cloruro de plata. Si se toman volúmenes iguales de la solución límpida que sobrenada, y se les agrega volúmenes iguales de soluciones de concentraciones equivalentes de nitrato de plata y de cloruro de sodio, se producirán iguales enturbiamientos de cloruro de plata. Si al establecer el punto final de una titulación, por este método, no se obtienen iguales enturbiamientos, se debe proseguir la titulación con solución valorada de cloruro de sodio o de nitrato de plata.

Este método da resultados muy exactos, en manos experimentadas, y una modificación perfeccionada aun se emplea para la determinación de plata, en la Casa de la Moneda de diversos Estados. Pero, para el trabajo corriente y para la mayoría de los estudiantes, resulta más conveniente cualquiera de los métodos dados anteriormente. No solamente para establecer el punto final de una titulación, sino también han tenido, los métodos nefelométricos, un empleo particular en ciertos trabajos de alta precisión, aunque con carácter complementario; así, T. W. Richards, mediante un simple, pero eficaz nefelómetro, pudo corregir, en una forma sencilla, el error debido a la solubilidad del Ag Cl, en la determinación de pesos atómicos de metales alcalinos *. Se da, en detalle, la técnica nefelométrica moderna en la Sección V, 8.

I, 42. Teoría de las titulaciones de Oxidación-Reducción. — Ya se ha mencionado en la Secc. I, 23, que la oxidación consiste en la pérdida de electrones y la reducción en la ganancia de electrones por un átomo o grupos de átomos combinados formando un radical. Así, en la reducción del cloruro férrico por el cloruro estannoso:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

por cada átomo gramo (56 g) de hierro reducido, el hierro férrico pierde 96.500 culombios o 1 faradio de electricidad y por cada átomo gramo (119 g) de estaño oxidado, el estaño

* Consultar: Smith T. B., *Analytical Processes*, 2ª Ed., E. Arnold (1940), donde figuran los detalles experimentales de los trabajos de Richards, que son un modelo de la técnica analítica clásica. *(N. del T.)*

estannoso gana 2 × 96·500 culombios, o sea 2 faradios *.

De acuerdo con la teoría moderna, una corriente eléctrica consiste en el transporte de electrones. Debe ser entonces posible obtener una prueba directa de la transferencia de electricidad en reacciones de oxidación-reducción, en condiciones experimentales apropiadas. Dicha comprobación se puede efectuar mediante la experiencia siguiente (Fig. 14). Se colocan en dos vasos separados *A* y *B*, soluciones de cloruro estannoso y de cloruro férrico acidificadas con ácido clorhídrico diluído, para aumentar la conductividad, y las dos soluciones se conectan mediante un "puente salino" que contiene una solución de cloruro de sodio. El "puente salino" está constituído por un tubo en U cargado con una solución de un electrólito, como ser cloruro de sodio, y obturado en cada extremo con un tapón de algodón hidrófilo para impedir el escurrimiento de la solución. Se conectan, así, las dos partes del sistema *redox* evitando su mezcla. El electrólito que se encuentra en solución en el puente salino se elige de modo que no reaccione químicamente con las soluciones que conecta. Se introducen electrodos formados por láminas de platino en cada una de las soluciones y los dos electrodos se conectan a un amperímetro de suficiente sensibilidad. Cuando se cierra el circuito, se comprueba que la corriente negativa en el circuito externo pasa de la solución de cloruro estannoso a la solución de cloruro férrico **. Después de un cierto tiempo se pueden reconocer ines estánnicos en A y iones ferrososos en B.

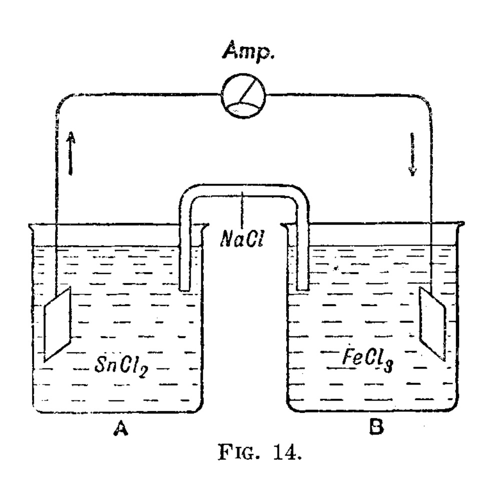


FIG. 14.

En el experimento anterior, la circulación de la corriente se debe a la fuerza electromotriz producida por la reacción química de oxidación-reducción. Se puede comprobar también que una corriente eléctrica suministrada, por ejemplo, por un acumulador, produce reacciones de oxidación-reducción. Así,

* Como consecuencia de las leyes de Faraday (Secc. I, 64), cada equivalente gramo de un ion está asociado a una carga eléctrica de un faradio. La variación de una unidad en la carga de un ion corresponde a la pérdida o ganancia de un faradio por equivalente gramo o ion gramo de sustancia.

** Las flechas en la Fig. 14 indican el sentido del pasaje de electrones (corriente negativa. La corriente eléctrica (positiva) en el conductor externo a la célula, es de sentido opuesto, o sea, del polo positivo (electrodo sumergido en la solución de $FeCl_3$) al polo negativo (electrodo sumergido en la solución de $SnCl_2$).

si en el dispositivo experimental representado en la Fig. 15, el vaso A contiene sulfato ferroso-amónico acidificado con ácido sulfúrico diluído y el vaso B, cloruro férrico, también acidificado con ácido sulfúrico diluído; el puente salino, ácido sulfúrico diluído, si se retira el amperímetro, y se conectan los electrodos de A y de B al polo negativo y al polo positivo, respectivamente, de una batería de 6 voltios, después de un cierto tiempo, se pueden reconocer en A, iones férricos y en B, iones ferrosos.

Ya se sabe que la "fuerza" de los oxidantes y reductores varía dentro de límites amplios. El conocimiento cuantitativo de las fuerzas relativas de los mismos (compárense con las fuerzas relativas de ácidos y bases débiles, expresadas por sus constantes de disociación en la Tabla II) es de considerable valor práctico. Para ello es necesario la medición de la f.e.m. * de las reacciones de *redox* en condiciones normales; para que pueda ser comprendido este tema se debe conocer la teoría de los *potenciales de electrodos.*

I, 43. Potenciales de electrodos. — Cuando se sumerge un metal en una solución de sus iones, por ejemplo, cinc en una solución de sulfato de cinc, se establece una diferencia de potencial E entre el metal y la solución. La diferencia de potencial E, para la reacción de electrodo,

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + n\varepsilon$$

está dada por la expresión **:

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e a_+ + E^\circ \qquad (1)$$

donde: R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F el faradio, n la valencia de los iones, a_+ la actividad de los cationes, M^{n+}, en la solución y E° es una constante propia del metal. Si en la expresión (1) se sustituyen R y F, por sus valores, y se multiplica por el módulo 2,3026, para pasar de logaritmos naturales a logaritmos de base 10, se tiene:

$$E = \frac{0{,}0001982\ T}{n} \log a_+ + E^\circ \qquad (2)$$

Para 25°C ($T = 298°$) de temperatura

$$E = \frac{0{,}0591}{n} \log a_+ + E^\circ \qquad (3)$$

Para la mayoría de los casos, en análisis cuantitativo, es suficiente aproximación sustituir a_+ por c_{i+}, la concentración del ion (en ion gramo por litro):

* f.e.m. = fuerza electromotriz. *(N. del T.)*

** Para la deducción de esta expresión, se puede consultar un buen texto de físico-química

$$E = \frac{0,0591}{n} \log c_{i+} + E^\circ \tag{4}$$

Esta expresión, (4), se denomina *ecuación de Nernst.*

Para un no metal, que da iones negativos, aniones, se tiene:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log a_- \tag{5}$$

donde a_-, es la actividad de los iones negativos. También se puede, en una aproximación, sustituir a_- por c_{i-}.

En la expresión (4), para c_{i+} igual a 1, E es igual a E°. A E° se denomina *potencial normal del metal.*

Para determinar la diferencia de potencial entre un electrodo y la solución, es necesario tener otro electrodo y una solución, cuya diferencia de potencial sea conocida. Los dos electrodos se pueden combinar formándose una pila voltaica cuya f.e.m. se puede medir directamente. La f.e.m. de la pila es la diferencia algebraica de los potenciales de los electrodos, pudiéndose calcular así el valor del potencial desconocido.

Como potencial de referencia, en la práctica, se toma el *electrodo de hidrógeno molar* o *electrodo normal de hidrógeno.* Consiste en una lámina de platino, cubierta de negro de platino, por electrólisis, y sumergida en una solución de ácido clorhídrico molar con respecto a los iones hidrógeno (más correctamente, en una solución de ácido clorhídrico en que la actividad del ion hidrógeno es igual a 1). Se hace pasar sobre la lámina, hidrógeno gaseoso a presión atmosférica, mediante el tubo lateral C (Fig. 15), el hidrógeno sale por las pequeñas aberturas B del tubo de vidrio A; de ese modo, la lámina se mantiene saturada de gas. La conexión entre la lámina de platino fijada al tubo D con el circuito externo se hace por el mercurio colocado en D. El negro de platino tiene la propiedad de absorber grandes cantidades de hidrógeno, lo que permite que el pasaje de la fase gaseosa a la iónica y viceversa, ocurra, comportándose, por tanto, como si estuviera constituído totalmente por hidrógeno, es decir, como un electrodo de hidrógeno. En condiciones establecidas, a saber, presión atmosférica y concentración molar de iones hidrógeno, en la solución en contacto con el electrodo, el electrodo normal de hidrógeno tiene

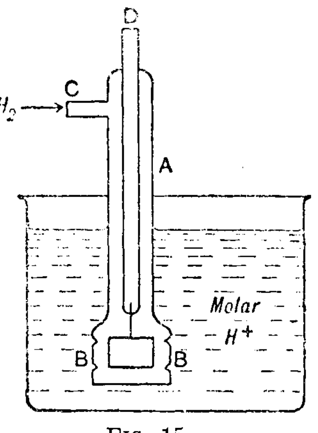


Fig. 15.

un potencial definido para cada temperatura. Conectando el electrodo normal de hidrógeno con un electrodo normal de un metal (un metal sumergido en una solución molar de sus iones) mediante un puente salino (por ejemplo, de cloruro de potasio), se puede determinar directamente el *potencial del electrodo normal o molar*, o sea el *potencial normal*. Otros electrodos, en especial el electrodo de calomel y el de plata-cloruro de plata, cuyos potenciales se han determinado directamente con respecto al electrodo normal de hidrógeno, se usan con frecuencia en la práctica, debido a que tienen ciertas ventajas en su empleo; estos electrodos se verán en la Secc. VI, 2.

TABLA XV. POTENCIALES DE ELECTRODOS NORMALES, A 25°C

Li/Li^{+}	— 2,959	Co/Co^{++}	— 0,28
K/K^{+}	— 2,924	Ni/Ni^{++}	— 0,23
Ca/Ca^{++}	— 2,76	Sn/Sn^{++}	— 0,136
Na/Na^{+}	— 2,715	Pb/Pb^{++}	— 0,122
Mg/Mg^{++}	— 1,55	$Pt(H_2)/H^{+}$	0,000
Al/Al^{+++}	— 1,33	Bi/Bi^{+++}	+ 0,226
Mn/Mn^{++}	— 1,1	Cu/Cu^{++}	+ 0,344
Zn/Zn^{++}	— 0,762	Hg/Hg_2^{++}	+ 0,799
Cr/Cr^{++}	— 0,557	Ag/Ag^{+}	+ 0,799
Fe/Fe^{++}	— 0,441	Pd/Pd^{++}	+ 0,82
Cd/Cd^{++}	— 0,401	Au/Au^{+++}	+ 1,36

El *potencial del electrodo normal o molar* de un elemento se puede definir como la f.e.m. producida cuando una media pila formada por el elemento sumergido en una solución molar de sus iones (más correctamente, en una solución de sus iones cuya actividad sea igual a 1) se une con un electrodo normal de hidrógeno, cuyo potencial se toma convencionalmente igual a cero. En la Tabla XV figuran los potenciales normales a 25°C de los metales más comunes; el signo del potencial es el de la carga que adquiere el electrodo.

Cuando se ordenan los metales según sus potenciales normales, se obtiene la *serie electroquímica* de los metales. Cuanto más negativo sea el potencial, tanto mayor será la facilidad del metal para pasar al estado iónico. Un metal con un mayor potencial negativo desplaza de las soluciones de sus sales a cualquier otro metal que se encuentre por debajo de él, en la serie electroquímica. Así, el magnesio, aluminio, cinc o hierro, desplazan al cobre de las soluciones de sus sales; el plomo desplaza al cobre, mercurio o plata; el cobre desplaza a la plata o al mercurio.

El potencial del electrodo normal es una expresión cuantitativa de la facilidad de un elemento para perder electrones.

Por eso, es una medida del poder reductor del elemento; cuanto más negativo es el potencial normal del elemento, tanto mayor será su poder reductor.

I, 44. Pilas de concentración. — El potencial de los electrodos depende de la concentración de los respectivos iones en solución. Por esto, se puede formar una pila conectando electrodos del mismo metal sumergidos en soluciones que contengan concentraciones diferentes de los iones del metal (cationes). Una pila así formada se denomina *pila de concentración;* la f.e.m. de la pila es la diferencia algebraica de los potenciales de los electrodos, si se conectan mediante un puente salino que no origine potenciales de unión líquido-líquido. Se puede calcular en la siguiente forma. A 25°C.

$$E = \frac{0{,}0591}{n}\log c_1 + E^\circ - \left(\frac{0{,}0591}{n}\log c_2 + E^\circ\right) = \frac{0{,}0591}{n}\log\frac{c_1}{c_2},$$

siendo $c_1 > c_2$.

Como ejemplo, sea la pila:

−			+
Ag	Soluc. de $AgNO_3$ $[Ag^+] = 0{,}00475\,M$	Soluc. de $AgNO_3$ $[Ag^+] = 0{,}043\,M$	Ag
← E_2			→ E_1

Admitiendo que no haya diferencia de potencial en la unión líquida

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0{,}0591}{1}\log\frac{0{,}043}{0{,}00475} = 0{,}056 \text{ voltio}$$

I, 45. Cálculo de la f.e.m. de una pila voltaica. — Los potenciales de los electrodos se pueden utilizar en el cálculo de la f.e.m. de una pila voltaica. Una de las pilas más simples es la de Daniell. Está constituída por una varilla de cinc sumergida en una solución de sulfato de cinc y de una tira de cobre, en una solución de sulfato de cobre; se separan generalmente las dos soluciones colocando una en el interior de un recipiente poroso y la otra, en un recipiente circundante. Se puede representar la pila por:

Zn	Zn^{++} Sol. de $ZnSO_4$	Cu^{++} $CuSO_4$ Sol. de	Cu

En el electrodo de cinc, pasan iones cinc a la solución, dejando una carga negativa equivalente en el metal. Los iones cobre se depositan en el electrodo de cobre cargándolo positivamente. Completando el circuito externo, los electrodos pasan del cinc al cobre. Las reacciones químicas en la pila son las siguientes:

a) electrodo de cinc, $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\,\varepsilon$

b) electrodo de cobre, $Cu^{++} + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons Cu$

La reacción química total es:

$$Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$$

La diferencia de potencial de cada electrodo se puede calcular mediante las expresiones 1, 2, 3 ó 4 de la Secc. I, 43, y la f.e.m. de la pila es la diferencia algebraica de los dos potenciales.

Como ejemplo se puede calcular la f.e.m. de una pila de Daniell con concentraciones molares de iones cinc y cobre:

$$E = E^{\circ}_{(Cu)} - E^{\circ}_{(Zn)} = +\,0{,}34 - (-\,0{,}76) = 1{,}10 \text{ voltios}$$

No se toma en cuenta la pequeña diferencia de potencial producida en el contacto entre las dos soluciones (llamada potencial de unión líquida, debida a las distintas movilidades de los aniones y cationes).

I, 46. Pilas de oxidación-reducción. — Una reducción está acompañada por una ganancia de electrones y una oxidación por una pérdida de electrones. En un sistema que contiene un oxidante y su producto de reducción, habrá un equilibrio entre ellos, forma oxidada, forma reducida, y los electrones. Si se coloca un electrodo inerte, tal como el de platino, en un sistema *redox*, por ejemplo, el formado por iones férricos y ferrosos, tomará un potencial que depende, del mayor o menor poder oxidante o reductor del sistema. Si predomina el carácter oxidante, el sistema tomará electrones del platino, dejándolo cargado positivamente; si, por el contrario, el sistema tiene propiedades reductoras, serán cedidos electrones al metal, que adquiere carga negativa. El valor del potencial será una medida del poder oxidante o reductor del sistema.

Para obtener valores comparativos de la "fuerza" de los oxidantes, como en el caso de los potenciales normales de los metales, se debe medir, en condiciones experimentales normales, la diferencia de potencial entre el platino y la solución con respecto a un electrodo de referencia. El electrodo de referencia primario es el *electrodo normal de hidrógeno* (Secc. I, 43) y su potencial, por convención, *se toma igual a cero*. Las condiciones experimentales normales para el sistema *redox* son aquellas en que la relación de las concentraciones del oxidante y del reduc-

tor es igual a 1. Así, para un electrodo ferroso-férrico, la pila *redox* es

$$\mathrm{Pt} \left| \begin{matrix} Fe^{+++} \\ Fe^{++} \end{matrix} \right\| H^{+} \mid H_2(Pt)$$

El potencial así medido, se denomina *potencial normal de oxidación*. En la Tabla XVI figuran los potenciales normales de las reacciones de oxidación-reducción más comunes. El signo del potencial es el que adquiere un electrodo inerte en tal sistema.

TABLA XVI. POTENCIALES NORMALES DE OXIDACIÓN A 25°C

Electrodo	*Reacción del electrodo*	*E° voltio*
MnO_4^-, MnO_2/Pt *	$MnO_4^- + 4H^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,59
MnO_4^-, Mn^{++}/Pt	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$	+ 1,52
BrO_3^-, Br_2/Pt	$BrO_3^- + 6H^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_2 + 3H_2O$	+ 1,52
Ce^{++++}, Ce^{+++}/Pt	$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$	+ 1,45
$Cr_2O_7^{--}$, Cr^{+++}/Pt	$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons 2Cr^{+++} + 7H_2O$	+ 1,36
Cl_2, Cl^-/Pt	$Cl_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
IO_3^-, I_2/Pt	$IO_3^- + 6H^+ + 5\varepsilon \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 3H_2O$	+ 1,20
Br_2, Br^-/Pt	$Br_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,07
Fe^{+++}, Fe^{++}/Pt	$Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons Fe^{++}$	+ 0,77
H_3AsO_4, H_3AsO_3/Pt	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,56
I_2, I^-/Pt	$I_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,53
$Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$/Pt	$Fe(CN)_6^{---} + \varepsilon \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{----}$	+ 0,36
Cu^{++}, Cu/Pt	$Cu^{++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Cu$	+ 0,35
Sn^{++++}, Sn^{++}/Pt	$Sn^{++++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Sn^{++}$	+ 0,15
H^+, H_2/Pt	$2H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons H_2$	0,00
Cd^{++}, Cd/Pt	$Cd^{++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Cd$	— 0,40
Cr^{+++}, Cr^{++}/Pt	$Cr^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons Cr^{++}$	— 0,41
S, S^{--}/Pt	$S + 2\varepsilon \rightleftharpoons S^{--}$	— 0,51
Zn^{++}, Zn/Pt	$Zn^{++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Zn$	— 0,76

Los potenciales de oxidación permiten predecir qué iones oxidarán o reducirán a otros iones. Los oxidantes más fuertes están en el extremo superior de la tabla y los reductores más poderosos, en el extremo inferior. Así, los iones permanganato, MnO_4^-, pueden oxidar a los iones Cl^-, Br^-, I^-, Fe^{++} y $Fe(CN)_6^{----}$; los iones férricos, Fe^{+++}, pueden oxidar al H_3AsO_3 y al I^-; pero no a los iones $Cr_2O_7^{--}$ o Cl^-. Debe hacerse notar que los potenciales de oxidación no tienen ninguna relación con la velocidad de reacción, y en algunos casos es necesario un catalizador para

* El símbolo Pt, en esta Tabla, representa a un electrodo inerte, inatacable. Los potenciales corresponden a una solución molar en H^+.

que la reacción pueda efectuarse con una velocidad adecuada, como en la oxidación del ácido arsenioso por iones céricos.

I, 47. Cálculo del potencial de oxidación. — Se puede representar una reacción reversible de oxidación-reducción en la siguiente forma: *oxidante* = sustancia en la forma oxidada, *reductor* = sustancia en la forma reducida:

$$\underbrace{\text{Reductor}}_{Red} \rightleftharpoons \underbrace{\text{Oxidante}}_{Ox} + n\,\varepsilon$$

El potencial que adquiere un electrodo inerte o inatacable cuando se sumerge en una solución que contiene el oxidante y el reductor, está dado por la expresión:

$$E_T = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (1)$$

donde E_T es el potencial del electrodo *redox* a T°, con respecto al electrodo normal de hidrógeno, cuyo potencial es igual a cero por convención, E° es el potencial normal de oxidación, n es el número de electrones ganados por el oxidante al ser reducido, y $a_{Ox.}$ y $a_{Red.}$ son las actividades del oxidante y del reductor, respectivamente. Como las actividades son, con frecuencia, difíciles de determinar directamente, se las puede reemplazar por las concentraciones; por lo común, el error que se comete de este modo no es de gran importancia, entonces, la expresión resulta:

$$E_T = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Sustituyendo R y F, por sus valores ya conocidos, y pasando de logaritmos naturales a logaritmos decimales (multiplicando por 2,3026), se tiene, para una temperatura de 25°C ($T = 298^\circ$):

$$E_{25^\circ} = E^\circ + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (1'')$$

Si las concentraciones (o, más correctamente, las actividades) del oxidante y del reductor son iguales, $E_{25^\circ} = E^\circ$, es decir, es el potencial normal de oxidación. De esta expresión resulta que, por ejemplo, al decuplicarse la relación de las concentraciones del oxidante al reductor, se produce un cambio en el potencial del sistema de $0{,}0591/n$ voltios.

I, 48. Constante de equilibrio de las reacciones de oxidación-reducción. — La ecuación general de un electrodo de oxidación-reducción se puede representar por:

$$pA + qB + \ldots\ldots + rC + ne \rightleftharpoons sX + tY + \ldots\ldots + uZ$$

El potencial está dado por:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{a_x^s \cdot a_y^t \ldots a_z^u}{a_A \cdot a_B \ldots a_C}$$

donde las a son las actividades y n el número de electrones que intervienen en la reacción de oxidación-reducción. Sustituyendo en esta expresión las actividades por las concentraciones, para una temperatura de 25°C, resulta aproximadamente:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[X]^s \cdot [Y]^t \ldots\ldots [Z]^u}{[A]^p \cdot [B]^q \ldots\ldots [C]^r}$$

Mediante esta expresión se puede calcular la influencia de la variación de la concentración de ciertos constituyentes del sistema en el potencial del electrodo. Así, por ejemplo, en la oxidación con permanganto en medio ácido:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$$

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{++}]} \qquad (25°C)$$

La concentración (o la actividad) del agua se toma como constante, puesto que se supone que la reacción se produce en solución diluída, y la concentración del agua no se modifica apreciablemente como consecuencia de la reacción. La expresión anterior, también se puede escribir:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]} + \frac{0{,}0591}{5} \log [H^+]^8$$

que pone de manifiesto la influencia de la variación de la relación $[MnO_4^-]/[Mn^{++}]$ a una concentración constante de ion hidrógeno o bien la influencia de la variación de la concentración del ion hidrógeno, manteniendo constantes las demás variables. En este caso particular, se debe recordar, cuando se considera la influencia de la concentración de ion hidrógeno, que los productos de la reducción del ion permanganato dependen de la concentración de ion hidrógeno del medio (I, 23, Tabla VII). En otros casos no hay tales inconvenientes y el cálculo teórico puede efectuarse fácilmente. Así, en la reacción:

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$$

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H_3AsO_4] \times [H^+]^2}{[H_3AsO_3]} \qquad (25°C)$$

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H_3AsO_4]}{[H_3AsO_3]} + \frac{0{,}0591}{2} \log [H^+]^2$$

Se pueden calcular, con los potenciales normales, las constantes de equilibrio de reacciones de oxidación-reducción, y establecer

si esas reacciones pueden emplearse en análisis cuantitativo. Sea, por ejemplo, la oxidación del ion ferroso por el cloro:

$$Cl_2 + 2\,Fe^{++} \rightleftharpoons 2\,Cl^- + 2\,Fe^{+++}$$

La constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[Cl^-]^2 \times [Fe^{+++}]^2}{[Cl_2] \times [Fe^{++}]^2}$$

Se puede considerar que la reacción ocurre en una pila voltaica; las dos medias pilas serían los electrodos: Cl_2, $2\,Cl^-$ y Fe^{++}, Fe^{+++}. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, la f.e.m. de la pila será igual a cero, o sea, los potenciales de los dos electrodos serán iguales:

$$E^\circ_{Cl_2,\,2Cl^-} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} = E^\circ_{Fe^{++},\,Fe^{+++}} + \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Ahora bien,

$$E^\circ_{Cl_2,\,2Cl^-} = 136 \text{ voltios y } E^\circ_{Fe^{++},\,Fe^{+++}} = 0{,}77 \text{ voltios.}$$

Sustituyendo, se tiene:

$$1{,}36 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-_2]^2} = 0{,}77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$1{,}36 - 0{,}77 = \frac{0{,}059}{2} \left(\log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2} - \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \right)$$

$$\frac{0{,}61}{0{,}02965} = 20{,}67 = \log \frac{[Fe^{+++}]^2\,[Cl^-]^2}{[Fe^{++}]^2\,[Cl_2]} = \log K$$

$$K = 4{,}7 \times 10^{20}.$$

El elevado valor de la constante de equilibrio, significa que la reacción se produce de izquierda a derecha, hasta que en el equilibrio, si hay cantidad suficiente de oxidante, por lo menos equivalente a la del reductor, la sal ferrosa ha sido casi totalmente oxidada por el cloro.

Sea ahora una reacción más compleja: la oxidación del ion ferroso por el permanganato en medio ácido:

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

La constante de equilibrio K es

$$K = \frac{[Mn^{++}] \times [Fe^{+++}]^5}{[MnO_4^-] \times [Fe^{++}]^5 \times [H^+]^8}$$

Se omite $[H_2O]^4$, puesto que la reacción se efectúa en solución diluída y se puede admitir como constante la concentración del agua. Para simplificar los cálculos se toma $[H^+] = 1$.

La reacción completa se puede dividir en dos reacciones de

medias pilas, que corresponden a las siguientes reacciones parciales:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O \qquad (1)$$

$$Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon \qquad (2)$$

Para (1), como es un electrodo de oxidación-reducción, se tiene

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

$$= 1{,}52 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

En igual forma para la (2)

$$E = E^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Como en la expresión de K, la relación $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$ aparece elevada a la quinta potencia, resulta conveniente darle, a la expresión anterior, la forma siguiente:

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[Fe^{+++}]^5}{[Fe^{++}]^5}$$

Combinando los dos electrodos en una pila, la f.e.m. será cero cuando se alcanza el equilibrio, es decir:

$$1{,}52 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{++}]} = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[Fe^{+++}]^5}{[Fe^{++}]^5}$$

de donde

$$\log \frac{[Mn^{++}] \times [Fe^{+++}]^5}{[MnO_4^-] \times [Fe^{++}]^5 \times [H^+]^8} = \frac{5\,(1{,}52 - 0{,}77)}{0{,}059} = 63{,}5$$

$$K = \frac{[Mn^{++}] \times [Fe^{+++}]^5}{[MnO_4^-] \times [Fe^{+++}]^5 \times [H^+]^8} = 3 \times 10_{63}$$

Este resultado indica que la reacción prosigue si hay suficiente permanganato, por lo menos equivalente a la del reductor, hasta que el ion ferroso se haya oxidado totalmente.

Es fácil calcular la concentración residual de ion ferroso en un caso particular. Sea, por ejemplo, la titulación de 10 ml de permanganato de potasio 0,1 N, con una solución de ion ferroso aproximadamente 0,1 N, en presencia de una concentración molar de ion hidrógeno, y el volumen en el punto de equivalencia igual a 100 ml. Entonces, $[Fe^{+++}] = 0{,}01\,N =$

$= 0{,}01\,M$, pues, como ya se sabe, la reacción es prácticamente total; $[Mn^{++}] = \frac{1}{5} \times [Fe^{+++}] = 0{,}002\,M$, y $[Fe^{++}] = x$. Para un exceso de una gota, 0,05 ml, de una solución de permanganato de potasio, la concentración será

$$[MnO_4^-] = \frac{0{,}05 \times 0{,}1}{100} = 5 \times 10^{-5}\,N = 10^{-5}\,M$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se tiene

$$K = \frac{(2 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-2})^5}{(1 \times 10^{-5}) \times X^5 \times 1^8} = 3 \times 10^{63}$$

de donde

$$x = [Fe^{++}] = 6 \times 10^{-15}\,M$$

En forma general, para una reacción de oxidación-reducción:

$$a\ Ox_I + b\ Red_{II} \rightleftarrows b\ Ox_{II} + a\ Red_I \qquad (1)$$

$$K = \frac{[Red_I]^a \times [Ox_{II}]^b}{[Ox_I]^a \times [Red_{II}]^b}$$

Se puede demostrar fácilmente, que las concentraciones en el punto de equivalencia, cuando han reaccionado cantidades equivalentes de las dos sustancias, Ox_I y Red_{II}, cumplen *:

$$\frac{[Red_I]}{[Ox_I]} = \frac{[Ox_{II}]}{[Red_{II}]} = \sqrt[a+b]{K} \qquad (2)$$

Esta expresión permite calcular las concentraciones en el punto de equivalencia, de una reacción *redox* del tipo (1) y, como consecuencia, establecer la posibilidad de emplearla en una titulación cuantitativa. Sea nuevamente la reacción de permanganato de potasio 0,1 N con una sal ferrosa en ácido sulfúrico molar. La constante de equilibrio de la reacción es 3×10^{63}. En el punto de equivalencia,

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \sqrt[5+1]{3 \times 10^{63}} = \sqrt[6]{3 \times 10^{63}} = 4 \times 10^{10}$$

Como la concentración del ion férrico será, como máximo, del orden de 0,05 N para las aplicaciones prácticas es una reacción cuantitativa.

En esta forma, los potenciales normales de oxidación pueden emplearse para establecer si una reacción *redox* puede ser utilizada en análisis cuantitativo; pero no permiten conocer la

* Ver, por ejemplo, Kolthoff y Furman, *Potentiometric Titrations*, 2ª Ed. 1953 (J. Wiley, Chapman and Hall).

velocidad de la reacción que tiene una importancia decisiva para establecer la aplicabilidad práctica de la reacción. La velocidad de la reacción, en realidad, forma parte del estudio experimental en el que se debe incluir, además, la investigación de la influencia de la temperatura, del *p*H, de las concentraciones de las sustancias reaccionantes y de la presencia de catalizadores. Así, teóricamente, el permanganato de potasio debe oxidar cuantitativamente al ácido oxálico, en solución acuosa. Pero la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente; es más rápida a unos 80°C, y, además, la velocidad aumenta cuando se ha formado una cantidad pequeña de ion manganoso, que actúa como catalizador.

Para el cálculo de la constante de equilibrio de la reacción general *redox* (1):

$$a\ \mathrm{Ox_I} + b\ \mathrm{Red_{II}} \rightleftarrows b\ \mathrm{Ox_{II}} + a\ \mathrm{Red_I}$$

La reacción completa puede considerarse formada por las reacciones de dos electrodos de oxidación-reducción: $a\ \mathrm{Ox_I}$, $a\ \mathrm{Red_I}$ y $b\ \mathrm{Ox_{II}}$, $b\ \mathrm{Red_{II}}$, formando una pila; en el equilibrio, los potenciales de ambos electrodos son iguales:

$$E_1 = E°_1 + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox_I}]^a}{[\mathrm{Red_I}]^a}$$

$$E_2 = E°_2 + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox_{II}}]^b}{[\mathrm{Red_{II}}]^b}$$

En el equilibrio, $E_1 = E_2$, por lo que

$$E°_1 + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox_I}]^a}{[\mathrm{Red_I}]^a} = E°_2 + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox_{II}}]^b}{[\mathrm{Red_{II}}]^b}$$

De donde

$$\log \frac{[\mathrm{Ox_{II}}]^b \times [\mathrm{Red_I}]^a}{[\mathrm{Red_{II}}]^b \times [\mathrm{Ox_I}]^a} = \log K = \frac{n}{0{,}0591} (E°_1 - E°_2) \qquad (3)$$

Esta expresión se puede emplear para calcular la constante de equilibrio de una reacción *redox*, si se conocen los dos potenciales normales $E_1°$ y $E_2°$; del valor de K, así obtenido, se puede establecer la posibilidad de emplear la reacción en análisis cuantitativo.

I, 49. Variación del potencial del electrodo durante la titulación de un oxidante y de un reductor. Curva de oxidación-reducción. — En las Secc. I, 33-36 se ha calculado la variación del *p*H durante la titulación de un ácido y de una base y se han utilizado las curvas de neutralización así obtenidas:

a) para elegir el indicador más conveniente para una determinada titulación, y

b) para calcular el error de titulación, en una neutralización cuantitativa.

Puede calcularse, análogamente, una curva de titulación, para una reacción de oxidación-reducción.

Sea un caso simple, en que sólo cambia la valencia de los iones y que, teóricamente, es independiente de la concentración de ion hidrógeno.

Se puede tomar como ejemplo ilustrativo, la titulación de 100 ml de una sal ferrosa 0,1 *N* con una solución de sal cérica 0,1 *N*.

$$Ce^{++++} + Fe^{++} \rightleftarrows Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

Comparando con una neutralización, al *p*H le corresponde, en cierto modo, el potencial de un electrodo de oxidación-reducción, cuyo valor es función de la relación [Ox]/[Red]. Se deben considerar dos reacciones parciales, que corresponden, respectivamente, al electrodo ferroso-férrico (1), y al electrodo ceroso-cérico (2).

Para (1), a 25°C, se tiene

$$E_1 = E°_1 + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{,}77 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Para (2), a 25°C, se tiene

$$E_2 = E°_2 + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[Ce^{++++}]}{[Ce^{+++}]} = 1{,}45 + 0{,}0591 \log \frac{[Ce^{++++}]}{[Ce^{+++}]}$$

La constante de equilibrio de la reacción está dada por (Secc. I, 48):

$$\log K = \frac{[Ce^{+++}] \times [Fe^{+++}]}{[Ce^{++++}] \times [F^{++}e]} = \frac{1{,}45 - 0{,}77}{0{,}0591} = 11{,}5$$

de donde

$$K = 3 \times 10^{11}$$

Lo que significa que la reacción es prácticamente total.

Durante el agregado de solución cérica, hasta el punto de equivalencia, se oxida el ion ferroso en una cantidad aproximadamente equivalente al ion cérico agregado (pues *K* tiene un valor elevado) y en consecuencia varía la relación

$$[Fe^{+++}]/[Fe^{++}].$$

Cuando se ha agregado 10 ml del oxidante,

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{10}{90},$$

y en el punto de equivalencia, 100 ml de sulfato cérico 0,1 *N*

agregado, $[Fe^{+++}] = [Ce^{+++}]$ y $[Ce^{++++}] = [Fe^{++}]$, el potencial del electrodo está dado por *:

$$\frac{E°_1 + E°_2}{2} = \frac{0{,}77 + 1{,}45}{2} = 1{,}10 \text{ voltios}$$

Un mayor agregado de solución cérica hace aumentar la relación $[Ce^{++++}]/[Ce^{+++}]$.

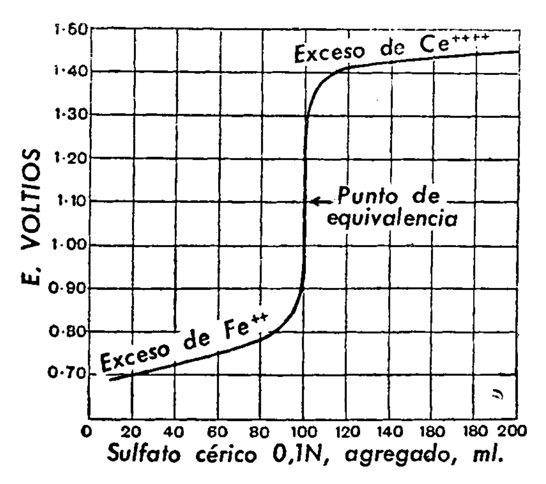


FIG. 16. — Titulación de 100 ml de sal ferrosa 0,1 N con sulfato cérico 0,1 N (calculado).

Así:

para 100,1 ml, $E_1 = 1{,}45 + 0{,}0591 \log 0{,}1/100 = 1{,}27$ voltios
para 101 ml, $E_1 = 1{,}45 + 0{,}0591 \log 1/100 = 1{,}33$ voltios
para 110 ml, $E_1 = 1{,}45 + 0{,}0591 \log 10/100 = 1{,}39$ voltios
para 190 ml, $E_1 = 1{,}45 + 0{,}0591 \log 90/100 = 1{,}45$ voltios

Estos resultados están representados gráficamente en la fig. 16.

Es interesante, en el estudio teórico de la titulación, calcular la concentración del ion ferroso en las proximidades del punto de equivalencia. Cuando se han agregado 99,9 ml de solución de sulfato cérico 0,1 N, $[Fe^{++}] = 0{,}1 \times 0{,}1/199{,}9 =$

* Para la deducción de esta expresión y de las aproximaciones que implica, ver Kolthoff y Furman, *Potentiometric Titrations* (1926), pág. 109. Se puede demostrar, en forma semejante (*loc. cit.*, pág. 107), que para la reacción

$$a\ Ox_I + b\ Red_{II} \rightleftharpoons b\ Ox_{II} + a\ Red_I$$

el potencial en el punto de equivalencia está dado por

$$E = \frac{b\ E°_1 + a\ E°_2}{a + b}$$

donde $E°_1$ corresponde a Ox_I, Red_I y $E°_2$ a Ox_{II}, Red_{II}.

$= 5 \times 10^{-5}$ *, o sea $p\,Fe^{++} = 4{,}3$. La concentración en el punto de equivalencia está dada por (Secc. I, 48)

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \sqrt{K} = \sqrt{7 \times 10^{11}} = 8{,}5 \times 10^{5}$$

En el punto de equivalencia $[Fe^{+++}] = 0{,}05\,N$, sin tener en cuenta la pequeña concentración de iones ferrosos, y entonces $[Fe^{++}] = \dfrac{5 \times 10^{-2}}{8{,}5 \times 10^{5}} = 6 \times 10^{-8}\,N$, o sea $p\,Fe^{++} = 7{,}2$. Cuando se han agregado 100,1 ml de solución cérica, el potencial de oxidación es 1,27 voltio. La $[Fe^{+++}]$ prácticamente no varía de $5 \times 10^{-2}\,N$; se puede calcular $[Fe^{++}]$ con suficiente aproximación mediante las ecuaciones:

$$E = E°_1 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$1{,}27 = 0{,}77 + 0{,}0591 \log \frac{5 \times 10^{-2}}{[Fe^{++}]}$$

$$\frac{1{,}27 - 0{,}77}{0{,}0591} = \log \frac{5 \times 10^{-2}}{[Fe^{++}]} = \log 5 \times 10^{-2} + p\,Fe^{++}$$

$$p\,Fe^{++} = \frac{1{,}27 - 0{,}77}{0{,}0591} - \log 5 \times 10^{-2} =$$

$$= 8{,}46 - 0{,}70 + 2{,}00$$

$$p\,Fe^{++} = 9{,}76 \approx 9{,}8$$

$$y\ [Fe^{++}] = 1{,}6 \times 10^{-10}$$

Así, $p\,Fe^{++}$ varía de 4,3 a 9,8, desde 0,1 por ciento antes, hasta 0,1 por ciento después del punto de equivalencia. Los potenciales de oxidación en el punto de equivalencia tienen importancia para la elección del indicador que se ha de utilizar para establecer el punto final de la titulación.

La mayor o menor variación del potencial en las proximidades del punto de equivalencia, depende de los potenciales normales de los dos sistemas de oxidación reducción y, en consecuencia, de la constante de equilibrio de la reacción. Es, pues, prácticamente independiente de las concentraciones, a menos que éstas sean extremadamente pequeñas. Las variaciones del potencial de oxidación para algunos sistemas típicos de oxidación-reducción, se representan gráficamente en Fig. 17, Para el sistema MnO_4^-, Mn^{++} y también para otros que dependan del pH de la solución, la concentración molar de ion hidró-

---

* Debe tenerse presente que, en este caso, coinciden los valores que expresan las normalidades y molaridades. *(N. del T.)*

geno se toma igual a 1; para concentraciones de ion hidrógeno menores, los potenciales son más bajos. El potencial que corresponde al 50 por ciento de forma oxidada es naturalmente el potencial normal de oxidación. En la titulación de ion ferroso, con dicromato de potasio hasta el punto de equivalencia, la curva de titulación será la del sistema ferroso-férrico; entonces asciende rápidamente y continúa a lo largo de la curva que corresponde al sistema cromico-dicromato.

El potencial en el punto de equivalencia se calcula como ya se ha explicado.

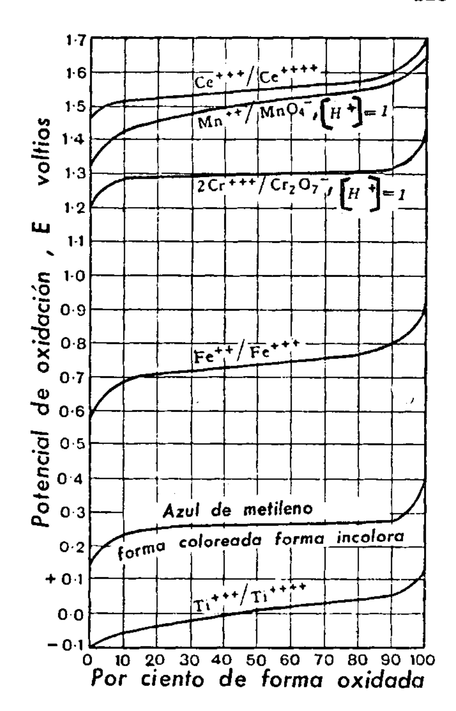


FIG. 17.

I, 50. Indicadores para establecer el punto final en titulaciones de oxidación-reducción. *A) Indicadores internos de oxidación-reducción.* — Se ha visto (Secc. I, 32-34) que los indicadores ácido-base se emplean en las titulaciones de neutralización para reconocer la rápida variación de *p*H, en las proximidades del punto de equivalencia. Análogamente, en titulaciones de oxidación-reducción, un indicador de oxidación-reducción debe permitir reconocer la brusca variación del potencial de oxidación, en las proximidades del punto de equivalencia. Un indicador ideal de oxidación-reducción debe tener un potencial de oxidación intermedio entre el de la solución que se titula y el de la solución valorada, empleada en la titulación, y cambiar de color bruscamente, de modo nítido y perceptible, a un potencial de oxidación próximo al que corresponde al punto de equivalencia. El estudio de los indicadores internos de oxidación-reducción está aún en sus comienzos y sólo se conocen y emplean un número reducido.

Un indicador de oxidación-reducción es un compuesto que tiene diferente color en sus formas oxidada y reducida:

$$In_{Ox} + n\varepsilon \rightleftharpoons In_{Red}$$

La reducción y la oxidación del indicador deben ser reversibles. Muchos colorantes orgánicos pertenecen a esta clase de sustancias: los leuco-compuestos, obtenidos por reducción, son corrientemente incoloros y, por oxidación, pasan a la forma coloreada. Si se agrega un indicador de oxidación-reducción a un sistema *redox*, por ejemplo, que contenga iones férricos y ferrosos, se tiene el siguiente equilibrio:

$$Fe^{+++} + In_{Red} \rightleftharpoons Fe^{++} + In_{Ox}$$

Si se agrega una cantidad pequeña del indicador, tendrá poca influencia en el sistema principal, férrico-ferroso, y el sistema indicador se transformará hasta que su potencial sea igual al de la solución a que ha sido agregado. El color del sistema indicador depende de este potencial. Cuando las concentraciones de In_{Ox} e In_{Red} son iguales, el color será intermedio del que corresponde a los dos estados extremos, y el potencial será igual al potencial normal del indicador E°_{In}. Se puede demostrar que si el potencial es aproximadamente 0,05 voltio mayor que E°_{In}, el indicador está oxidado en un 90 por ciento, y su color percibido visualmente, será igual al de la forma oxidada (compárese con Secc. I, 27) ; si el potencial es 0,05 voltio menor que E°_{In}, un 90 por ciento del indicador estará reducido, y su color, percibido visualmente, será igual al de la forma reducida. Así, un indicador *redox*, cambiará de color entre $E^{\circ}_{In} + 0{,}05$ y $E^{\circ}_{In} - 0{,}05$ voltio. Para obtener un cambio nítido de color en el punto final, la diferencia entre E°_{In} y el potencial que corresponde al punto de equivalencia, debe ser menor de 0,15 voltio.

Uno de los mejores indicadores de oxidación-reducción es la ortofenantrolina ferrosa. La base ortofenantrolina se combina fácilmente con sales ferrosas en la relación de tres moléculas de base a 1 ion ferroso, dando el ion triortofenantrolina ferroso, de intenso color rojo; con oxidantes fuertes se forma el ion complejo triortofenantrolina férrico de color azul pálido. El cambio de color se percibe muy nítidamente:

$$\underset{\textit{rojo intenso}}{[Fe\,(C_{12}\,H_8\,N_2)_3]^{++}} \rightleftharpoons \underset{\textit{azul pálido}}{[Fe\,(C_{12}\,H_8\,N_2)_3]^{+++}} + \varepsilon$$

El potencial normal de oxidación, E°_{In}, es 1,14 voltio. Este indicador es de inestimable valor en la titulación de sales ferrosas y de otras sustancias reductoras, con soluciones valoradas de sulfato cérico.

La solución del indicador se prepara disolviendo hidrato de ortofenantrolina (peso molecular = 198,1) en una cantidad (calculada) de sulfato ferroso 0,02 M, libre de ácido, que contenga un mol de sulfato ferroso por cada tres moles de ortofenantrolina, obteniéndose así sulfato tri-orto-fenantrolina fe-

rroso *. Corrientemente una gota es suficiente para una titulación; esta cantidad de indicador equivale a menos de 0,01 ml de oxidante 0,1 N, por lo que el blanco del indicador es desestimable. La única desventaja de este indicador es su alto precio. Puede reemplazárselo, en muchas titulaciones, por el ácido N-fenilantranílico, menos costoso (ver Secc. III, 73), cuyo potencial normal de oxidación es 1,08 voltio; también se puede usar el xilene cianol FF ($E°_{In} > 1,0$ voltio).

Uno de los primeros indicadores internos que se ha empleado, fué la solución de difenilamina al 1 %, en ácido sulfúrico concentrado, propuesto por Knop (1924) para la titulación de sales ferrosas con solución de dicromato de potasio. Para obtener un punto final satisfactorio (una coloración intensa azul-violeta, que prácticamente coincide con el punto de equivalencia), es necesaria la presencia de ácido fosfórico, que compleja al ion férrico, disminuyendo así su concentración y, en consecuencia, también, el potencial del sistema férrico-ferroso, a un valor mucho menor que su potencial normal ($E°_{Fe^{+++}, Fe^{++}} =$ $= 0,77$ voltio).

La difenilamina (I) se oxida a difenil bencidina (II), incolora, que es el verdadero indicador, y que después se oxida reversiblemente a violeta de difenilbencidina (III). En ciertas condiciones se forma un compuesto intermedio de color verde, escasamente soluble, que es una asociación molecular de la difenilbencidina y el violeta de difenilbencidina.

2 —NH— + O→

→ —NH— — —NH — H_2O

—NH— — NH— ⇆

⇆ —N= = =N— +

$+ 2H^+ + 2\varepsilon$

Una solución de difenilbencidina en ácido sulfúrico concentrado actúa en forma similar a la difenilamina. El potencial normal de oxidación del sistema II, III es 0,76 de voltio. Es necesario disminuir el potencial del sistema férrico-ferroso, para que el punto final prácticamente coincida con el punto de equi-

* Para 100 ml de sulfato ferroso 0,02 M corresponden $0,002 \times 3 \times 198,1 = 1,1886$ g de hidrato de ortofenantrolina. *(N. del T.)*

valencia y para que el cambio de color sea nítido. La difenilamina y la difenilbencidina, tienen el inconveniente de ser poco solubles en agua. Este inconveniente no lo tiene el difenilaminsulfonato de bario o de sodio, que se emplea en solución al 0,2 por ciento. El potencial normal de oxidación, $(E°_{In})$, es algo superior (0,83 voltio); la forma oxidada tiene color violeta rojizo, parecido al del permanganato; pero se decolora lentamente con el tiempo; debe agregarse también ácido fosfórico para disminuir el potencial del sistema férrico-ferroso. Se puede evitar el agregado de ácido fosfórico, empleando sulfato tri-orto-fenantrolina ferroso, el ácido *N* fenil antranílico o el xilene cianol FF, como indicador.

En la Tabla XVII figuran indicadores de oxidación-reducción con sus cambios de color y potenciales normales de oxidación en medio ácido, a una concentración de ion hidrógeno igual a 1, o sea a *p*H = 0.

TABLA XVII. INDICADORES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Indicador	*Color de la forma*		$E°$
	Oxidada	*Reducida*	(a *p*H = 0)
Índigo, monosulfonato	Azul	Incoloro	0,26
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	0,28
Azul de metileno	Azul	Incoloro	0,52
1-Naftol-2-Indofenol sulfonato de sodio	Rojo	Incoloro	0,54
2:6-Dibromofenol indofenol	Azul	Incoloro	0,67
Difenilamina	Violeta	Incoloro	0,76
Difenilbencidina	Violeta	Incoloro	0,76
Ácido difenilaminsulfónico	Rojo violáceo	Incoloro	0,85
Verde de Lisamina ("eriogreen")	Anaranjado	Verde	0,99
Erioglaucina	Anaranjado	Amarillo-verdoso	1,00
Ácido *N*-fenilantranílico	Rojo purpúreo	Incoloro	1,08
o-Fenantrolina	Azul débil	Rojo	1,08
Sulfato tri-*o*-fenantrolina ferroso	Azul débil	Rojo	1,14
Nitro-*o*-fenantrolina	Violeta	Rojo	1,25
Sulfato tri-nitro-*o*-fenantrolina ferroso	Violeta	Rojo	1,25

Los *mediadores de potencial* son sustancias que experimentan una oxidación-reducción reversible y que llegan *rápidamente* al equilibrio. Si se tiene una mezcla de dos iones, M^{++} y M^{+}, que alcanzan lentamente el equilibrio, con un electrodo inerte,

y se agrega una cantidad muy pequeña de una sal cérica, entonces tiene lugar la reacción:

$$M^{+} + Ce^{++++} \rightarrow M^{++} + Ce^{+++}$$

hasta que la oxidación de M^{+} a M^{++}, quede equilibrada por la oxidación de Ce^{+++} a C^{++++}, es decir, hasta que sean iguales los potenciales de los sistemas: M^{++}, M^{+}, y Ce^{++++}, Ce^{+++}. Un electrodo de platino, o cualquier otro electrodo inerte, alcanza rápidamente el equilibrio con los iones cerosos y céricos, y pronto permanece estable su potencial, que es también el del sistema M^{++}, M^{+}. Una pequeña cantidad de mediador de potencial, permite que una cantidad desestimable de M^{+}, se convierta en M^{++} al llegar al equilibrio, y el potencial medido puede tomarse como el del sistema original. Los mediadores de potencial facilitan la determinación de potenciales de oxidación-reducción de sistemas *redox*; así, se explica el empleo del yoduro de potasio (que equivale al sistema yodo-yoduro) en el sistema arseniato-arsenito en medio ácido, y del carbonato cérico (que equivale al sistema cérico-ceroso) en el sistema arseniato-arsenito en solución alcalina. Es evidente que los indicadores *redox*, por ejemplo el sulfato triortofenantrolina ferroso) pueden actuar como mediadores de potencial.

B) SIN INDICADOR. Se puede establecer, en ciertos casos, el punto final de una titulación sin indicador. Un buen ejemplo es el de la titulación con permanganato de potasio. Una gota (*ca.* 0,05 ml), en exceso, de permanganato de potasio 0,1 *N* coloreada de rosado, perfectamente perceptible, a varios cientos de mililitros de solución, aún en presencia de iones ligeramente coloreados, como iones férricos. El color de las soluciones de sulfato cérico y de yodo, permite también establecer el punto final; pero el cambio de color no es tan nítido como con el permanganato de potasio. Para estos casos, hay indicadores internos sensibles, por ejemplo, sulfato tri-orto-fenantrolina ferroso, o ácido *N*-fenilantranílico y almidón, respectivamente.

Este método tiene el inconveniente de que hay siempre un exceso de oxidante en el punto final. En trabajos que requieren máxima exactitud, se debe determinar y tener en cuenta el blanco del indicador.

C) INDICADORES EXTERNOS. El mejor ejemplo del empleo de indicador externo, en una titulación de oxidación-reducción, lo constituye el método de reacción a la gota, en la determinación de sales ferrosas con solución valorada de dicromato de potasio. Cerca del punto de equivalencia, se ponen sucesivas gotas de la solución que se titula, en una placa de toque, y se les agrega solución diluída de ferricianuro de potasio recién preparada.

Se llega al punto final, cuando la gota de la solución no da coloración azul. Otro ejemplo de empleo de indicador externo, ya no en una titulación de oxidación-reducción, sino en una de precipitación, es la titulación de iones cinc con solución valorada de ferrocianuro de potasio; en este caso se emplea una solución de nitrato o de acetato de uranilo como indicador externo, y se toma como punto final de la titulación, cuando una gota de la solución que se está valorando da un color pardo con el indicador.

Los indicadores externos están reemplazándose por los indicadores internos de oxidación-reducción, que son mucho más convenientes y también se utilizan en titulaciones que se pueden efectuar sin idicador, I, 50, B, así, en el primer ejemplo (permanganimetría), se puede emplear el sulfato triorto-fenantrolina ferroso o el ácido *N*-fenilantranílico, y en el segundo (cerimetría), se puede usar difenilamina o difenilbencidina (Secc. III, 73).

D) MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS. — Se tratan brevemente en la Sección siguiente; en forma más detallada se verán en el Cap. VI. Los métodos potenciométricos se emplean generalmente cuando no se dispone un indicador satisfactorio para la titulación.

I, 51. Titulación potenciométrica. — Se acaban de ver los métodos visuales para establecer el punto final de una titulación, que requieren, en su mayoría, el empleo de indicadores. Se tratará, ahora, un método físico-químico aplicable no sólo cuando se dispone de indicadores convenientes, sino, también, cuando los indicadores visuales no son satisfactorios o son poco exactos, por ejemplo, en la titulación de soluciones coloreadas o muy diluídas. Mediante este método, que se denomina *titulación potenciométrica,* se pueden efectuar dos o más determinaciones en una sola operación. Así, se puede titular una mezcla de yoduro y cloruro, con solución de nitrato de plata; el primer punto de inflexión de la curva de titulación, corresponde al punto de equivalencia de la valoración de yoduro, y el segundo a la del cloruro (comparar con la fig. 12, pág. 97).

La teoría de las titulaciones potenciométricas es semejante a la de las titulaciones comunes. Se ha visto (Secc. I, 43), que el potencial de un electrodo de metal en una solución de sus iones, a 25°C, está dado por la expresión:

$$E_{25°} = E° + \frac{0{,}0591}{n} \log [Me^{n+}] \quad (1)$$

donde $E°$ es el potencial normal del metal, n la valencia de los

iones, y $[Me^{n+}]$ la concentración de los iones del metal (rigurosamente debería emplearse la actividad iónica). Si se pone:

$$-\log [Me^{n+}] = p\,Me^{n+}$$

la expresión (1) resulta:

$$E_{25^\circ} = E^\circ + \frac{0{,}0591}{n}\,pMe^{n+} \qquad (1')$$

que para un electrodo de hidrógeno a 25°C, es

$$E_{25^\circ} = E^\circ_H - 0{,}0591\,pH \qquad (2)$$

donde: E°_H es el potencial normal del electrodo de hidrógeno a presión atmosférica, sumergido en una solución de iones hidrógeno de actividad igual a 1.

Como E°_H se toma arbitrariamente igual a cero, para cualquier temperatura, la expresión (2) se reduce a

$$E = -0{,}0591\,pH \quad (a\ 25^\circ C\ *)$$

en la escala de hidrógeno, es decir para $E^\circ_H = 0$.

La teoría de la determinación de la concentración de hidrógeno es sencilla; se la verá de nuevo, conjuntamente con la parte experimental, en la Secc. VI, 2.

El potencial de un electrodo de oxidación-reducción es

$$E_{25^\circ} = E^\circ + \frac{0{,}0591}{n}\log\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (3)$$

donde E° es el potencial normal de oxidación, n, el número de electrones ganados por el oxidante al reducirse y [Ox] y [Red] son las concentraciones (rigurosamente deberían ser las actividades) del oxidante y del reductor, respectivamente.

La determinación del potencial de un electrodo conveniente, E, permite conocer la concentración iónica, o la relación $\frac{[Ox]}{[Red]}$ de una solución, o bien, lo que es más importante en análisis cuantitativo, seguir las variaciones de la concentración iónica o de la relación [Ox]/[Red] durante una titulación, con lo que se puede establecer el punto de equivalencia en una titulación potenciométrica.

MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ANÁLISIS

I, 52. — En volumetría instrumental se incluyen los siguientes métodos:

1) Titulaciones potenciométricas (Cap. VI);
2) Titulaciones conductimétricas (Cap. VII); y
3) Titulaciones amperométricas (Cap. IX).

---

* Para otra temperatura T, se tiene

$$E = -0{,}0001982\,T\,pH$$

donde T es la temperatura absoluta.

Otros métodos instrumentales, muy utilizados en el análisis de compuestos inorgánicos, son los siguientes:

4) Análisis colorimétrico y espectrofotométrico (en el Cap. V se tratan, además de estos dos últimos métodos, la turbidimetría, la nefelometría y la fluorimetría).

5) Polarografía (Cap. VII); y

6) Espectrografía de emisión.

Espectrofotometría de llama. Para obtener el espectro de emisión de ciertos elementos se "atomiza" la solución en una llama de oxi acetileno o de oxígeno-gas de alumbrado. Este método de excitación es ya una técnica corriente en espectrografía. En espectrofotometría de llama se aislan las líneas del espectro de emisión mediante filtros, o sistemas de dispersión (red o prisma) y se mide la intensidad de las mismas mediante combinaciones de fotocélulas y galvanómetros de lectura directa.

El espectrofotómetro de llama es un dispositivo que permite medir la intensidad de luz cuya longitud de onda corresponde a líneas espectrales emitidas por elementos excitados en la llama. En los modelos más simples de fotómetros de llama, se colocan filtros para aislar regiones del espectro que contengan líneas convenientes, para determinar el elemento que se investiga y eliminar simultáneamente radiaciones emitidas por los demás elementos presentes en la solución. Se pueden aislar, naturalmente, radiaciones de una longitud de onda determinada, con mayor precisión (pero con un equipo más costoso) mediante un monocromatizador a prisma, como cuando se emplea el espectrofotómetro de Beckman (v. volumen II), con el dispositivo para espectrofotometría de llama *.

En muchos fotómetros de llama se mide la intensidad de una línea independiente; en consecuencia, no deben variar las características de la llama en cada serie de determinaciones, lo que se consigue manteniendo constante la presión y caudal del aire u oxígeno y gas (natural, de alumbrado o acetileno), y también la introducción de la solución de la muestra en la llama. Para obtener la mayor exactitud en las determinaciones, debe compararse la medición con las realizadas con muestras patrones, de concentraciones y composición semejante a la muestra en análisis. Se puede efectuar un análisis cualitativo, atomizando la solución en el quemador y reconociendo los elementos presentes, por las longitudes de onda emitidas en la llama. Más de cuarenta elementos, en especial los metales alcalinos, pueden investigarse cualitativamente y determinarse cuantitativamente mediante el fotómetro de llama. Naturalmente, se requieren soluciones de las muestras en análisis.

* Existe un dispositivo equivalente para el Hilger Uvispek (vol. II).

En el *espectrofotómetro de llama Beckman*, las muestras se atomizan e introducen en una llama de oxígeno-gas de muy alta temperatura, empleándose un quemador especial. El espectrofotómetro aisla las líneas espectrales convenientes para la identificación de los distintos elementos y mide sus intensidades. Está constituído esencialmente por un atomizador, cámara de pulverización, quemador, y un regulador de la corriente de gas. Las muestras se disuelven en agua o en otro disolvente y la solución se coloca en el atomizador; la solución se pulveriza en un quemador especial, a gas de alumbrado y oxígeno. El gas se quema en muchos orificios pequeños ubicados alrededor de otros más grandes por donde se introduce la solución pulverizada en la llama. Este dispositivo permite obtener una llama ancha y uniforme, por lo que no es necesario un alineamiento óptico muy exacto con el monocromatizador del espectrofotómetro modelo DU. Se enfoca la zona caliente de la llama en la ranura del monocromatizador; se hace que llegue más luz al espectrofotómetro mediante un espejo de acero inoxidable, colocado detrás de la llama. En el dial graduado en porciento de transmisión, T %, del espectrofotómetro (Sec. V, 7) se puede leer directamente la intensidad de la línea aislada expresada en una unidad arbitraria. Se calibra el aparato, para poder obtener los resultados de las determinaciones a partir de las lecturas, empleando agua (destilada sobre cuarzo), y soluciones de concentración conocida del elemento a determinar y composición semejante a las muestras en análisis. Algunas determinaciones que se pueden efectuar con el espectrofotómetro de llama Beckman, figuran a continuación, para mostrar las posibilidades del método.

DETERMINACIONES CON EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA BECKMAN

Elemento		*Concentración mínima determinable, en mg/l*	*Longitud de onda de la línea empleada, en Å*
Berilio	Be	5	5481
Calcio	Ca	0,3	6182, 6203
Cesio	Cs	0,1	8521
Cobalto	Co	5	3502, 3530
Cobre	Cu	2	3247
Hierro	Fe	10	3735
Litio	Li	0,05	6708
Magnesio	Mg	10	2852
Manganeso	Mn	1	4031, 4035
Níquel	Ni	15	3525
Potasio	K	0,05	7655
Sodio	Na	0,01	5890, 5806

El fotómetro de llama ha sido propuesto para la determinación simultánea de los metales alcalinos en diversos tipos de muestra; para determinar la mayoría de las tierras raras; para determinar trazas de estroncio y calcio en presencia de bario; de plata en oro; de cobre en mercurio, de cobalto en níquel, y también para analizar muchas aleaciones que contienen hierro, cobalto, níquel, cobre, manganeso y cromo.

Espectrografía de emisión. Este espectro puede ser producido por los siguientes métodos de excitación:

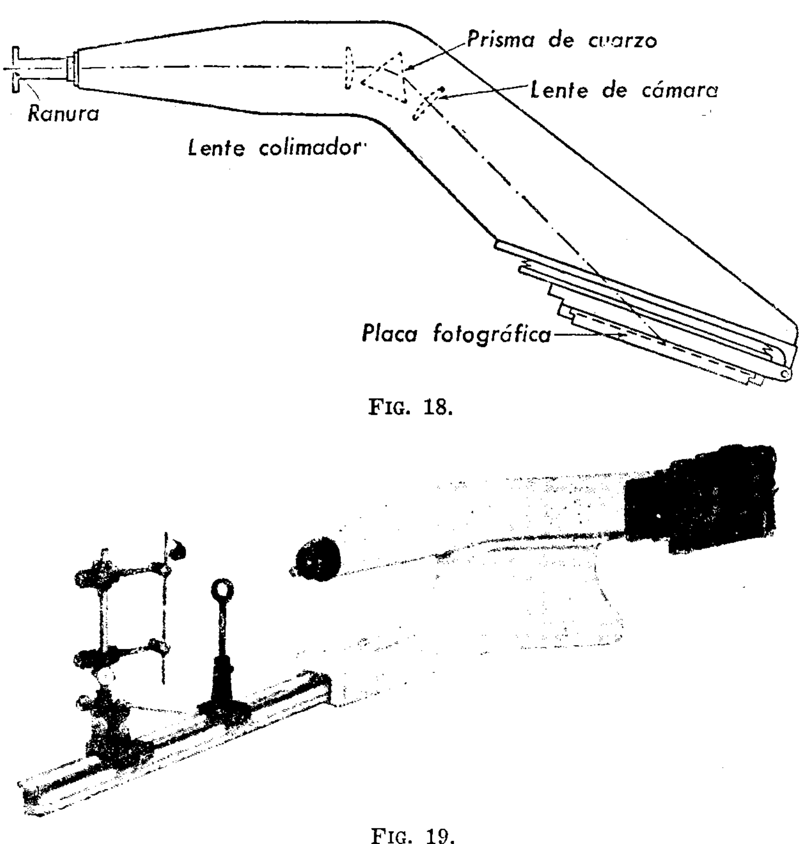


FIG. 18.

FIG. 19.

La llama está sustituída por un arco voltaico de corriente alternada o continua, o por una chispa de corriente alternada de alta tensión. El espectro es característico del elemento, cualquiera sea la combinación química en que se encuentre. El limitado espacio nos obliga a dar tan sólo una breve introducción a la espectrografía de emisión.

Las características principales de un espectrógrafo típico, por ejemplo, el *espectrógrafo de cuarzo Hilguer*, mediano, pueden verse en Figs. 18 y 19. La luz emitida por la muestra, mediante alguno de los métodos de excitación ya citados, se recibe por una ranura estrecha y pasa por un sistema de lentes a un prisma que desvía las radiaciones en distintos ángulos según las longitudes de onda. Un segundo sistema de lentes forma una imagen de la ranura estrecha, sobre la placa fotográfica, para cada radiación, en el orden en que han sido desviados por el prisma. Así, se obtendrá un espectro formado por las imágenes de la ranura o líneas del espectro. La determinación de sus longitudes de onda, según la posición que ocupen en el espectro, permite identificar los elementos a que corresponden. Muchas líneas sensibles se encuentran en la zona ultravioleta; por esto, todo el sistema óptico se construye de cuarzo, pues el vidrio absorbe las radiaciones ultravioletas. El espectro visible y ultravioleta se fotografía con placas o películas especiales.

Las intensidades de las distintas líneas de un elemento no son iguales y, en general, la intensidad de una línea es proporcional a la concentración del elemento. Al disminuir la concentración del elemento, las líneas más débiles desaparecen primero y finalmente se llega a una concentración para la que solamente quedan algunas líneas; a éstas se les denomina líneas persistentes o rayas últimas (R.U.) y son, naturalmente, de gran valor para la identificación de elementos que se encuentran en pequeñísimas concentraciones.

La espectrografía de emisión, como método cualitativo —especialmente para la investigación de vestigios de ciertos elementos— posee una sensibilidad mayor que la de muchas reacciones químicas y, además, con una fotografía (o con varias si se emplea un espectrógrafo de gran dispersión) se pueden reconocer los elementos presentes en la muestra. Para determinaciones cuantitativas, el método espectrográfico es rápido y suficientemente exacto para componentes que se encuentran en pequeña proporción; con los aparatos actualmente en uso, es aplicable sólo para los componentes menores (presentes en menos de un 10 %) y la precisión, dentro de ciertos límites, aumenta al disminuir la concentración del elemento que se determina.

Los métodos cuantitativos se basan, en principio, en la medición de las intensidades relativas de las radiaciones de los elementos menores que se determinan, respecto de las líneas del componente que está en mayor proporción. Esto implica generalmente la medición del ennegrecimiento, en la fotografía, de líneas relativamente próximas del espectro, mediante un

microfotómetro; la línea de comparación pertenece a otro elemento que está en una concentración conocida (método del "patrón interno"). Para poder efectuar la determinación cuantitativa, a partir de las mediciones fotométricas se utilizan frecuentemente muestras patrones de composición conocida y semejantes a la de la muestra en análisis.

La espectrografía de emisión se emplea en:

1) La determinación de impurezas en metales puros o aleaciones;

2) El análisis aproximado de la composición de una aleación; en especial la determinación de componentes menores y de vestigios de impurezas;

3) El análisis de las cenizas de sustancias orgánicas y de otros residuos obtenidos por evaporación o calcinación, por ejemplo, los residuos por evaporación de aguas naturales; y

4) La investigación de componentes menores, y en la contaminación de alimentos.

Las principales ventajas del análisis espectrográfico son:

a) Es específico para el elemento que se investiga, aunque pueden presentarse dificultades cuando una línea de otro elemento se superpone o está muy próxima a la del que se investiga.

b) El método es rápido; la determinación cuantitativa de componentes menores o vestigios en una muestra, en particular en un metal o una aleación, se efectúa directamente, sin tratamiento previo. Así, se puede determinar la mayoría de los metales y algunos no metales, como por ejemplo, fósforo, silicio, arsénico, carbono y boro.

c) Se tiene en el espectrograma, un registro o prueba permanente de las determinaciones efectuadas.

d) Se lo puede emplear en la determinación de vestigios de impurezas, cuando los métodos clásicos resultan demasiado dificultosos, o no son aplicables, o dan resultados poco exactos.

Las desventajas son:

a) El equipo necesario es costoso, y para obtener resultados satisfactorios se requiere considerable experiencia.

b) Su exactitud es mucho menor que la de la gravimetría, volumetría, y algunos métodos colorimétricos. Con un buen aparato se pueden determinar la mayoría de los elementos presentes en la muestra con un error menor que el 5 %, lo que es usualmente aceptable cuando son elementos que se encuentran en muy pequeña proporción.

I, 53. Bibliografía sobre teoría de la volumetría y algunos métodos físico-químicos de análisis.

1. SMITH T. B., *Analytical Processes*. 2ª Ed. Arnold, 1940.

2. KOLTHOFF I. M. and STENGER V. A., *Volumetric Analysis*. Vol. I. *Theoretical Fundamentals*. Interscience. 1942.

3. WILLARD H. H., MERRITT L. L. and DEAN J. A., *Instrumental Methods of Analysis*. Cap. IV. "Spectrophotometry and Flame Photometry". Cap. V. "Spectrography". Van Nostrand: Macmillan, 1958.

4. LEYTON L., "Flame Spectrophotometry", *Annual Reports on the Progress of Chemistry 45*, 326 (1949).

5. BECKMAN, *Flame Spectrophotometer*. Bulletin 167-E. National Technical Laboratories, South Pasadena, California.

6. LUNDEGARDH H., *Leaf Analysis*. Trad. por Mitchell R. L. Adam Hilger, 1950.

7. GIBB T. R., *Optical Methods of Chemical Analysis*. Cap. I "Spectrochemical Analysis" McGraw-Hill, 1942.

8. BRODE W. R., *Chemical Spectroscopy*. J. Wiley, Chapman and Hall, 1943.

9. JUDD LEWIS S., *Spectroscopy in Science and Industry*. 2ª Ed. Blackie, 1944.

10. *Recommended Methods for Polarographic and Spectrographic Analysis*. British Standards Institution, nº 1225 (1945).

11. *Analysis of Aluminium and its Alloys. Spectrochemical and Polarographic Methods*. The British Aluminium Co., Ltd., 1946.

12. HARRISON G. R., LORD R. C. and LOOFBOURÓW J. R., *Practical Spectroscopy*. Prentice-Hall, 1948.

13. CANDLER C., *Practical Spectroscopy*. Adam Hilger, 1949.

14. TWYMAN F., *Metal Spectroscopy*. C. Griffin, 1950.

15. MEGGERS W. F. "Emission Spectroscopy", *Analytical Chemistry, 22*, 18 (1950).

16. RODDEN C. J., *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. McGraw-Hill, 1950.

TEORÍA DE LA GRAVIMETRÍA

I, 54. Análisis gravimétrico o gravimetría. — El análisis gravimétrico o análisis cuantitativo por pesadas consiste en separar y pesar, en el estado de mayor pureza, después de un tratamiento adecuado, un elemento o compuesto de composición conocida, que se encuentre en una relación estequiométrica definida con la sustancia que se determina. El elemento o compuesto así separado y pesado, corresponde a una porción pesada de la muestra en análisis. Es importante en las determinaciones gravimétricas, la transformación del elemento, o radical, que se determina, en una sustancia pura y estable, conveniente para poderla pesar. El peso del elemento, radical o compuesto que se determina se calcula fácilmente, si se conoce su fórmula y la de la sustancia que se pesa.

Los métodos gravimétricos se clasifican en base a la forma en que se efectúa la separación de la sustancia a determinar. Los más importantes son:

a) Métodos por precipitación;

b) métodos por volatilización o desprendimiento;

c) métodos gravimétricos del electroanálisis; y

d) otros métodos físicos de separación.

Estos cuatro grupos que se toman de base para la clasificación de los métodos gravimétricos se verán por separado conjuntamente con la teoría correspondiente.

Una ventaja del análisis gravimétrico con respecto al volumétrico, es que en el elemento o compuesto que se separa, se pueden determinar las impurezas y, de ser necesario, corregir el resultado del análisis. Los métodos gravimétricos generalmente requieren más tiempo, lo cual es una desventaja.

I, 55. Métodos por precipitación. — Son los más importantes en el análisis gravimétrico. El componente que se determina, se precipita de la solución, en forma de un compuesto tan escasamente soluble, que las pérdidas por solubilidad sean desestimables, cuando el precipitado se separa por filtración y se lo pesa después de haberlo sometido a los tratamientos que fueran necesarios. Así, para determinar plata, se trata la solución de la muestra con solución de cloruro de sodio o de potasio, o mejor, con ácido clorhídrico, en ligero exceso; el precipitado de cloruro de plata se separa por filtración *; se lava para elimi-

* De preferencia por la placa filtrante de vidrio o de porcelana. *(N. del T.)*

nar sales solubles; se seca a 130-150°C, y se pesa cloruro de plata. Frecuentemente, antes de ser pesado, se hace experimentar al precipitado cambios en su composición química con respecto a la que tenía inicialmente, para llevarlo a una "*forma conveniente para ser pesado*". Así, el magnesio, se precipita como fosfato amónico magnésico, $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$, y se lo pesa, después de calcinarlo, como pirofosfato de magnesio, $Mg_2P_2O_7$ *. En la Tabla XVIII figura la forma en que se precipitan y pesan los elementos comunes; incluyéndose, además, determinaciones efectuadas por métodos del electroanálisis, que se tratan en Sec. I, 64 y siguientes.

TABLA XVIII. FORMAS EN QUE LOS ELEMENTOS, COMO CATIONES O ANIONES, SON PRECIPITADOS Y PESADOS EN EL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Cationes

Elemento	*Precipitado*	*Pesado*
Pb	*1.* $PbSO_4$	*1.* $PbSO_4$
	2. $PbCrO_4$	*2.* $PbCrO_4$
	3. $PbMoO_4$	*3.* $PbMoO_4$
	4. Plomo-salicilaldoximato	*4.* $Pb(C_7H_5O_2N)$
	5. $Pb(IO_3)_2$	*5.* $Pb(IO_3)_2$
	6. PbO_2	*6.* PbO_2 *
Ag	*1.* AgCl	*1.* AgCl
	2. Ag	*2.* Ag *

Los marcados con *un* asterisco, como el PbO_2, corresponden a determinaciones del electroanálisis.

* Es decir; en las gravimetrías por precipitación, se separa el componente a determinar por precipitación y filtración, y se lo puede pesar:

a) en la misma forma en que se lo ha precipitado;

b) transformándolo en otra que contenga el componente y reúna mejores propiedades para ser pesado;

c) transformándolo en otra sustancia que no contiene el componente a determinar; pero que esté ligado por una relación estequiométrica conocida. Así, por ejemplo, se puede precipitar potasio como $K_4[Pt\ Cl_6]$, disolver el precipitado separado por filtración y precipitar, por reducción, Pt (por ejemplo: con Mg) y luego pesar Pt (Secc. IV, 48 A).

	Determinación	*Precipitado*	*Pesado*
a)	Ag^+	AgCl	AgCl
b)	Mg^{++}	$MgNH_4PO_4 . 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$
c)	K^+	$K_4[Pt\ Cl_6]$	Pt

(*N. del T.*)

Elemento	*Precipitado*	*Pesado*
Hg	*1.* Hg S *2.* Cinc-tiocianato de mercurio *3.* Mercuri-yoduro de cobre-etilendiamina *4.* Para peryodato de mercurio	*1.* Hg S *2.* $Hg[Zn(CNS)_4]$ *3.* $[Cu\ en_2][HgI_4]$ ** *4.* $Hg_5(IO_6)_2$
Bi	*1.* Bi OI. Yoduro de bismutilo *2.* Pirogalato de bismuto *3.* Bismuto Cupferrón *4.* "Oxinato" de bismuto, monohidrato *5.* $Bi\ PO_4$ *6.* Bi	*1.* Bi OI *2.* $Bi(C_6H_3O_3)$ *3.* Bi_2O_3 *4.* $Bi(C_9H_6ON)_3$ *5.* $Bi\ PO_4$ *6.* Bi *
Cd	*1.* $Cd\ Mo\ O_4$ *2.* Yoduro de cadmio-β naftoquinolina *3.* Quinaldinato de cadmio *4.* Tiocianato de cadmiopiridina *5.* Antranilato de cadmio *6.* $Cd(NH_4)PO_4,\ H_2O$ *7.* Cd	*1.* Cu(SCN) *2.* $[(C_{13}H_9N)_2H_2](Cd\ I_4)$ *3.* $Cd(C_{10}H_6NO_2)_2$ *4.* $[Cd(C_5H_5N)_2](CNS)_2$ *5.* $Cd(C_7H_6O_2N)_2$ *6.* $Cd(NH_4)PO_4 . H_2O$ ó $Cd_2P_2O_7$ *7.* Cd *
Cu	*1.* Cu(SCN) *2.* Cobre benzoin oxima *3.* Cobre-salicilaldoxima *4.* Quinaldinato de cobre *5.* Tiocianato de cobre-piridina *6.* Mercuriyoduro de cobre-etilendiamina *7.* Cu	*1.* $Cu_2(CNS)_2$ *2.* $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$ *3.* $Cu(C_7H_6O_2N)_2$ *4.* $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 . H_2O$ *5.* $[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$ *6.* $[Cu\ en_2][Hg\ I_4]$ ** *7.* Cu *
As	*1.* As_2S_3 *2.* $Mg(NH_4)AsO_4 . 6 . H_2O$ *3.* $NH_4UO_2AsO_4,\ xH_2O$	*1.* As_2S_3 *2.* $Mg(NH_4)AsO_4 . N\ H_2O$ ó $Mg_2As_2O_7$ *3.* U_3O_8
Sb	*1.* Sb_2S_3 *2.* Pirogalato de antimonio	*1.* Sb_2S_3 ó Sb_2O_4 *2.* $Sb(C_6H_5O_3)$
Sn	*1.* $Sn\ O_2 . xH_2O$ *2.* Estaño cupferrón *3.* Fenilarsonato de estaño	*1.* $Sn\ O_2$ *2.* $Sn\ O_2$ *3.* $Sn\ O_2$
Mo	*1.* $Pb\ Mo\ O_4$ *2.* Molibdeno benzoinoxima *3.* Oxinato de molibdilo	*1.* $Pb\ Mo\ O_4$ *2.* $Mo\ O_3$ *3.* $Mo\ O_2(C_9H_6ON)_2$

* En la fórmula, "en", representa a etilendiamina. *(N. del T.)*

Elemento	*Precipitado*	*Pesado*
Se	*1.* Se	*1.* Se
Te	*1.* Te *2.* Te O_2	*1.* Te *2.* Te
Pt	*1.* Pt *2.* $(NH_4)_2$ [Pt Cl_6]	*1.* Pt *2.* Pt
Pd	*1.* $Pd(CN)_2$ *2.* Paladio dimetilglioxima *3.* Paladio 1:2 ciclo hexanediona dioxima	*1.* Pd *2.* $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$ *3.* $Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$
Au	*1.* Au	*1.* Au
Al	*1.* $Al_2O_3 . x\ H_2O$ *2.* Succinato básico de aluminio *3.* Benzoato básico de aluminio *4.* "Oxinato" de aluminio	*1.* Al_2O_3 *2.* Al_2O_3 *3.* Al_2O_3 *4.* $Al(C_9H_6ON)_3$
Be	*1.* $Be(OH)_2$ *2.* Complejo berilio- tanino	*1.* BeO *2.* BeO
Cr	*1.* $Cr_2O_3 . x\ H_2O$ *2.* $Hg_2Cr\ O_4$ *3.* Ba Cr O_4	*1.* Cr_2O_3 *2.* Cr_2O_3 *3.* Ba Cr O_4
Fe	*1.* Fe_2O_3, $x\ H_2O$ *2.* Hierro-cupferrón *3.* Benzoato básico de hierro *4.* "Oxinato" de hierro	*1.* Fe_2O_3 *2.* Fe_2O_3 *3.* Fe_2O_3 *4.* $Fe(C_9H_6ON)_3$
Ni	*1.* Níquel-dimetilglioxima *2.* Níquel di-α-furilglioxima *3.* Níquel-salicilaldoxima *4.* Tiocianato de níquel-piridina *5.* Níquel-α-bencildioxima *6.* Níquel-diciandiamidina *7.* Ni	*1.* $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ *2.* $Ni(C_{10}H_7O_4N_2)_2$ *3.* $Ni(C_7H_6O_2N_2)_2$ *4.* $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ *5.* $Ni(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$ *6.* $Ni(C_2H_5ON_4)_2$ *7.* Ni *
Co	*1.* Cobalto-α-nitroso-β-naftol *2.* Antranilato de cobalto. *3.* Feniltiohidantoato de cobalto *4.* Tiocianato de cobalto-piridina *5.* Co	*1.* $CoSO_4$ ó Co *2.* $Co(C_7H_6O_2N)_2$ *3.* Co_3O_4 (impuro) o mejor: $CoSO_4$ *4.* $[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ *5.* Co *

Elemento	*Precipitado*	*Pesado*
Zn	1. $Zn(NH_4)PO_4 . 6H_2O$	1. $Zn(NH_4)PO_4$ ó $Zn_2P_2O_7$
	2. Zn S	2. Zn S ó $Zn_2P_2O_7$ ó Zn O
	3. Quinaldinato de cinc	3. $Zn(C_{10}H_6O_2N)_2 . H_2O$
	4. Tiocianato de cinc-piridina	4. $[Zn(C_5H_5N)_2](SCN)_2$
	5. Antranilato de cinc	5. $Zn(C_7H_6O_2N)_2$
	6. 8 hidroxiquinaldinato ("2 metiloxinato") de cinc	6. $Zn(C_{10}H_8ON)_2$
	7. Zn	7. Zn *
Mn	1. $Mn(NH_4)PO_4 . H_2O$	1. $Mn(NH_4)PO_4 . H_2O$ ó $Mn_2P_2O_7$
V	1. Hg_3VO_4	1. V_2O_5
	2. Ag_3VO_4	2. Ag_3VO_4
U (UO_2^{++})	1. $(NH_4)_2U_2O_7$	1. U_3O_8
	2. "Oxinato" de uranilo	2. $UO_2(C_9H_6ON)_2 . C_9H_7ON$
	3. Uranio-cupferrón (complejo)	3. U_3O_8
Th	1. $Th(C_2O_4)_2$	1. ThO_2
	2. Sebazato de torio	2. ThO_2
	3. $Th(IO_3)_4$	3. ThO_2
Ce	1. $Ce(IO_3)_4$	1. CeO_2
Ti	1. "Oxinato" de titanilo	1. $TiO(C_9H_6ON)_2$
	2. $TiO(OH)_2$ con tanino y antipirina	2. TiO_2
	3. $TiO(OH)_2$ con ácido selenioso	3. TiO_2
	4. Parahidroxifenilarsonato de titanio	4. TiO_2
	5. Titanio-cupferrón (complejo)	5. TiO_2
Zr	1. $ZrH_2(PO_4)_2$	1. ZrP_2O_7
	2. Selenito básico de circonio	2. ZrO_2
	3. $Zr(SeO_3)_2$	3. $Zr(SeO_3)_2$
	4. *n*-propilarsonato de circonio	4. ZrO_2
	5. Parahidroxifenilarsonato de circonio	5. ZrO_2
	6. Mandelato de circonio	6. ZrO_2
Tl	1. Tl_2CrO_4	1. Tl_2CrO_4
	2. $Tl_3[Co(NO_2)_6]$	2. $Tl_3[Co(NO_2)_6]$
Ca	1. $CaC_2O_4 . H_2O$	1. $CaC_2O_4 . H_2O$; CaC_2O_4; $CaCO_3$; CaO, ó $CaSO_4$
	2. $CaCO_3$	2. $CaCO_3$

Elemento	*Precipitado*	*Pesado*
	3. CaO *4.* Ca Mo O_4 *5.* Ca WO_4	*3.* Ca O *4.* Ca Mo O_4 *5.* Ca WO_4
Sr	*1.* Sr SO_4 *2.* Sr C_2 O_4 H_2O	*1.* Sr SO_4 *2.* Sr O
Ba	*1.* Ba SO_4 *2.* Ba Cr O_4	*1.* Ba SO_4 *2.* $BaCrO_4$
Mg	*1.* $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$ *2.* "Oxinato" de magnesio *3.* 8-hidroxiquinaldinato (2 "metil oxinato") de magnesio	*1.* $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$ ó $Mg_2P_2O_7$ *2.* $Mg(C_9H_6ON)_2 . 2H_2O$ ó $Mg(C_9H_6ON)_2$ *3.* $Mg(C_{10}H_8ON)_2$
Na	*1.* Na_2SO_4 *2.* $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9$ $6H_2O$ *3.* $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9$ 6,5 H_2O	*1.* Na_2SO_4 *2.* $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9$ $6H_2O$ *3.* Na $Mg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9$ 6,5 H_2O
K	*1.* $K_2[Pt Cl_6]$ *2.* K Cl O_4 *3.* K_2SO_4 *4.* $K_2Na[Co(NO_2)_6] . H_2O$ *5.* K IO_4 *6.* KIO_4	*1.* $K_2[PtCl_6]$ ó Pt *2.* K ClO_4 *3.* K_2SO_4 *4.* $K_2Na [Co(NO_2)_6] . H_2O$ *5.* K IO_4 *6.* KIO_4
Li	*1.* Li_2SO_4 *2.* Li Cl (por extracción)	*1.* Li_2SO_4 *2.* Li Cl
NH_4^+	*1.* $(NH_4)_2$ [Pt Cl_6]	*1.* $(NH_4)_2$ [Pt Cl_6] ó Pt
W	*1.* Tungstato de bencidina *2.* Tungstato complejo de tanino-antipirina *3.* "Oxinato" de tungstilo *4.* Ba WO_4 *5.* Tungstato de cinconina *6.* WO_3	*1.* WO_3 *2.* WO_3 *3.* $WO_2(C_9H_6ON)_2$ *4.* Ba WO_4 *5.* WO_3 *6.* WO_3

Aniones

Anión	*Precipitado*	*Pesado*
Cl^-	*1.* Ag Cl	*1.* Ag Cl
Br^-	*1.* Ag Br	*1.* Ag Br
I^-	*1.* Ag I *2.* $Pd\,I_2$	*1.* Ag I *2.* $Pd\,I_2$
SCN^-	*1.* Ag SCN *2.* Cu (SCN) *3.* $Ba\,SO_4$	*1.* Ag SCN *2.* Cu SCN *3.* $Ba\,SO_4$
CN^-	*1.* Ag CN	*1.* Ag CN
F	*1.* Pb Cl F *2.* $Ca\,F_2$ *3.* $(C_6H_5)_3Sn\,F$	*1.* Pb Cl F *2.* $Ca\,F_2$ *3.* $(C_6H_5)_3Sn\,F$
$Cl\,O_3^-$	*1.* Ag Cl	*1.* Ag Cl
$Cl\,O_4^-$	*1* Ag Cl *2.* $K\,Cl\,O_4$	*1.* Ag Cl *2.* $K\,Cl\,O_4$
IO_3^-	*1.* Ag I	*1.* Ag I
$S\,O_4^{--}$ S^{--} SO_3^{--} $S_2O_3^{--}$	*1.* $Ba\,SO_4$	*1.* $Ba\,SO_4$
PO_4^{---}	*1.* $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ *2.* $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,Mo\,O_3\,2HNO_3 \cdot H_2O$	*1.* $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ ó $Mg_2P_2O_7$ *2.* $(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,MoO_3$; $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ ó $Mg_2P_2O_7$
HPO_3^{--} HPO_2^-	*1.* Hg_2Cl_2 *2.* $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	*1.* Hg_2Cl_2 *2.* $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ ó $Mg_2P_2O_7$
$C_2O_4^{--}$	*1.* $Ca\,C_2O_4 \cdot H_2O$	*1.* $Ca\,C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaCO_3$; Ca O ó $Ca\,SO_4$

Anión	*Precipitado*	*Pesado*
SiO_3^{--} SiF_6^{--}	*1.* $SiO_2 \cdot x\, H_2O$	*1.* SiO_2
NO_3^{-}	*1.* Nitrato de nitrón	*1.* $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$

La posibilidad de emplear una reacción en análisis gravimétrico por precipitación, depende de que:

a) El precipitado debe ser tan poco soluble, que no se tengan pérdidas apreciables por solubilidad, cuando se lo separa por filtración. Las pérdidas por solubilidad del precipitado deben ser, en la práctica, menores que el mínimo pesable en una balanza analítica común, esto es, 0,1 mg *.

b) El precipitado debe tener características físicas que permitan separarlo fácilmente de la solución, por filtración, y que se puedan eliminar las impurezas por lavado. Estas condiciones se cumplen con partículas que sean de un tamaño tal, que no pasen por el medio filtrante, y que no las afecte el lavado.

c) El precipitado debe poder transformarse en una sustancia pura de composición química definida **, lo que se logra por calcinación, o por un tratamiento químico simple, mediante un reactivo conveniente ***.

Con respecto al punto *a)*, debe recordarse que la solubilidad de un precipitado escasamente soluble, depende de su producto de solubilidad (Secc. I, 8 y 9), de la presencia de sales con y sin ion común, de ácidos y bases, y de la temperatura.

Se ha admitido que el compuesto que se separa de la solución por precipitación es químicamente puro, lo cual no siempre es exacto. La pureza de un precipitado depende, entre otros factores, de las sustancias presentes en la solución, antes y después de agregar el reactivo precipitante y de las condiciones experimentales en que precipita. Para comprender la influencia de los distintos factores es necesario conocer algunas propiedades de los coloides.

* Cuando se cumple esta condición se dice, en forma abreviada, que es una *precipitación cuantitativa. (N. del T.)*

** El elemento o compuesto a pesar tiene que ser puro, estable, no volátil ni higroscópico, es decir, que el precipitado se debe poder transformar en una forma conveniente para ser pesado. *(N. del T.)*

*** Por ejemplo, el calcio precipitado como oxalato, se lo transforma por calcinación a 500°C, en carbonato de calcio o por calcinación a 1.000-1.200°C, en óxido; otra posibilidad es tratar el producto de calcinación con ácido sulfúrico y transformarlo en sulfato de calcio. *(N. del T.)*

I, 56. Estado coloidal. — En el estado coloidal * de la materia, las partículas son muy pequeñas. Las unidades de longitud empleadas para dimensiones muy pequeñas son las siguientes:

1 micrón	= 1 μ	= 10^{-3} mm	= 10^{-6} m		
1 micrón	= 1 mμ	= 10^{-3} μ	= 10^{-6} mm	= 10^{-9} m	
1 unidad Ångstrom	= 1 Å	= 0,1 mμ	= 10^{-4} μ	= 10^{-7} mm	= 10^{-10} m

Las partículas coloidales tienen, de tamaño, entre 0,1 μ y 1 mμ. Un papel de filtro común, para análisis cuantitativo, retiene partículas mayores que 10^{-2} mm o 10 μ, de modo que las soluciones coloidales se comportan como soluciones verdaderas (el tamaño de las moléculas es del orden de 0,1 mμ o 10^{-8} cm). El microscopio común permite ver objetos mayores que 0,2 μ. Si se hace pasar un haz intenso de luz a través de una solución coloidal, se observa, perpendicularmente al rayo incidente, luz difusa. A este fenómeno se le denomina *efecto Tyndall*. Las soluciones verdaderas, es decir, aquellas cuyas partículas son de dimensiones moleculares, no presentan el efecto Tyndall y se dicen que son "ópticamente vacías".

El efecto Tyndall se aplica en el ultramicroscopio: el cono o haz de Tyndall se observa con un microscopio normal respecto del haz incidente. Así se ven las imágenes de las partículas mediante la luz que reflejan. El límite de visión con el ultramicroscopio es de aproximadamente 10 mμ.

Con los rayos X, se puede estudiar la naturaleza de las pequeñísimas partículas coloidales. Así, se ha comprobado que, en muchos casos, están constituídas por pequeñísimos cristales y que otras, como las de la sílice hidratada y del óxido estánnico hidratado, son amorfas. En algunas sustancias amorfas se produce un estado intermedio por desarrollo gradual de partículas cristalinas; es lo que ocurre en el "*envejecimiento*" de precipitados y que se favorece mediante algún tratamiento adecuado, como la digestión en caliente, con agua o en soluciones de electrólitos (Secc. I, 58).

Como consecuencia del tamaño extremadamente pequeño de las partículas, la relación entre la superficie y el peso (superficie específica) es enormemente grande. Los fenómenos que dependen de la superficie de las partículas, como, por ejemplo, la adsorción, tienen gran importancia en las sustancias en estado coloidal. En la Tabla XIX figuran el número de partículas y la superficie correspondiente que se obtiene al dividir decimalmente un cubo de 1 cm de arista.

* La química de los coloides empieza con Graham (1861), quien agrupa las sustancias en *a)*, *coloides*, las que no se difundían a través de membranas o lo hacían muy lentamente en difusión libre; y en *b)*, *cristaloides*, las que se difundían fácilmente a través de membranas. Denominó *diálisis*, la separación, mediante membranas, de los coloides de los cristaloides. *(N. del T.)*

TABLA XIX. NÚMERO DE PARTÍCULAS Y SUPERFICIE TOTAL, QUE SE OBTIENE AL DIVIDIR DECIMALMENTE UN CUBO DE 1 cm DE ARISTA

Número de partículas	*Longitud de la arista en cm*	*Superficie total en cm²*
1	1	6
10^3	10^{-1}	6×10
10^6	10^{-2}	6×10^2
10^{12}	10^{-7} (= 1 mμ)	6×10^4 (= 6 m^2)
10^{15}	10^{-5}	6×10^5
10^{21}	10^{-7} (= 1 mμ)	6×10^7 (= 60 áreas)
10^{24}	10^{-8} (= 1 Å)	6×10^8 (= 600 áreas)

Las propiedades características de las soluciones coloidales son:

a) Cuando se observan con iluminación apropiada presentan el efecto Tyndall.

b) Se las puede separar de las soluciones verdaderas mediante una membrana de colodio o de pergamino, o sea, por diálisis.

c) Poseen cargas eléctricas, puesto que se trasladan por influencia de un gradiente de potencial adecuado.

Se clasifican los coloides en dos grupos principales: *suspensoides y emulsoides* *. En la tabla siguiente se resumen las

Suspensoides (o coloides liófobos)	*Emulsoides* (o coloides liófilos)
1. Las soluciones (o soles) son escasamente viscosas. Ejemplo: soles de metales, halogenuros de plata, sulfuros de metales, etc.	1. Las soluciones son muy viscosas; se transforman dando masas semejantes a jaleas o gelatinas, llamadas *geles*. Ejemplo: soles de ácido silícico, óxido estánnico, gelatina.
2. Una concentración relativamente pequeña de un electrólito produce la coagulación. En general, la transformación es irreversible; el agua no tiene ningún efecto sobre el coágulo.	2. Se requieren concentraciones relativamente grandes de electrólitos para producir la precipitación ("salting out"). En general, la transformación es reversible y se efectúa por adición del solvente (agua).
3. Los suspensoides tienen comúnmente una carga eléctrica de signo definido que sólo puede ser cambiado por métodos especiales.	3. Numerosos emulsoides cambian su carga fácilmente, por ejemplo, están cargados positivamente en un medio ácido y negativamente en un medio alcalino.
4. El ultramicroscopio revela partículas brillantes en continuo movimiento (movimientos brownianos).	4. Al ultramicroscopio permiten ver solamente un cono de luz difusa.

* Para una exposición detallada ver: WEISER H. B., *Colloidal Chemistry*, 2ª Ed., 1949 WILEY J.: CHAPMAN and HALL) o MCBAIN J. W., *Colloid Science*, 1950 (Heath D. C.).

principales propiedades de cada grupo, aunque debe señalarse que tal clasificación no es absoluta, pues algunos precipitados gelatinosos (por ejemplo, el óxido hidratado de aluminio y otros óxidos hidratados) tienen propiedades intermedias entre los suspensoides y los emulsoides.

La dispersión de un coloide coagulado *, o gel, para formar una solución coloidal, o sol **, se denomina *peptización.*

La estabilidad de una solución coloidal está íntimamente ligada con la carga eléctrica de las partículas. Así, en la formación del sol de sulfuro arsenioso por precipitación con sulfuro de hidrógeno en una solución débilmente ácida, los iones sulfuro se adsorben primariamente (pues todo precipitado tiende a adsorber sus propios iones), y para mantener la electroneutralidad de la solución, se adsorbe secundariamente una cantidad equivalente de iones hidrógeno. Los iones, que son adsorbidos secundariamente, se denominan *contra-iones.* Así, se forma la denominada doble capa eléctrica, entre las partículas y la solución. En la Fig. 20, se representa esquemáticamente una partícula de sulfuro arsenioso. La partícula coloidal de sulfuro arsenioso, tiene la superficie cargada negativamente y contraiones positivos que cargan positivamente a la solución que rodea la partícula. Si se hace pasar una corriente eléctrica por la solución, las partículas negativas van al ánodo; pero como estas partículas coloidales están formadas por un conjunto de moléculas de sulfuro arsenioso, su movilidad será mucho menor que la de los iones comunes.

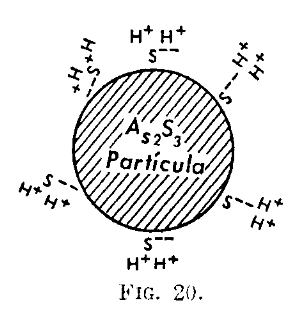


FIG. 20.

Si se destruye la doble capa eléctrica, el sol ya no es estable y las partículas, al perder su carga, coagularán. Así, si se agrega una solución de cloruro de bario, los iones bario son preferentemente adsorbidos por las partículas, la superficie se altera y la carga desaparece. Después de la coagulación se encuentra que el medio es ácido, debido a la liberación de contra-iones hidrógeno. Parece ser que iones de carga opuesta a la de los adsorbidos primariamente sobre la superficie, son necesarios para la coagulación. La cantidad mínima de electrólito, necesaria para producir la coagulación, se denomina

---

* Se comprende por coagulación la agregación de partículas dispersas que forman a otras de tamaño mayor y estructuras diferentes

Se emplean corrientemente como sinónimos los términos *coagular* y *flocular* y así también, sus respectivos derivados. *(N. del T.)*

** Con el término *sol,* Graham designaba una solución coloidal y, con el término *gel,* el producto de la coagulación de una solución coloidal. *(N. del T.)*

valor de floculación o de coagulación y depende de la valencia de los iones de carga opuesta a la de la partícula coloidal. Cuanto mayor es la valencia, menor es el valor de coagulación; también tiene cierta influencia la naturaleza de los iones. Los valores que figuran en la Tabla XX ilustran lo que se acaba de exponer.

TABLA XX. VALORES DE COAGULACIÓN EN MILIMOLES, POR LITRO, mM

Sol negativo de sulfuro arsenioso		*Sol positivo de óxido férrico hidratado*	
Electrólito	*Valor de coagulación mM*	*Electrólito*	*Valor de coagulación mM*
$Al\,Cl_3$	0,062	$K_4Fe(CN)_6$	0,067
$Al_2(SO_4)_3$	0,074	$K_3Fe(CN)_6$	0,096
$Fe\,Cl_3$	0,136	K_2SO_4	0,22
$Ca\,Cl_2$	0,649	$K_2Cr_2O_7$	0,19
$Ba\,Cl_2$	0,691	$K_2Cr\,O_4$	0,33
$H\,Cl$	0,717	$K_2C_2O_4$	0,24
$Mg\,Cl_2$	0,687	$K\,Br\,O_3$	31
$Ba(NO_3)_2$	49,5	K SCN	47
K Cl	51,0	K Cl	103
Na Cl	58,4	$K\,NO_3$	131
Li Cl	50,0	K Br	138
$K\,N\,O_3$	30,8	KI	154

Si se mezclan dos soles de carga opuesta se coagulan mutuamente debido a que se neutralizan recíprocamente las cargas. Las consideraciones anteriores se aplican principalmente a los suspensoides. Los emulsoides son, en general, mucho más difíciles de coagular que los suspensoides. Si un sol de un emulsoide, por ejemplo, de gelatina, se agrega a un sol de un suspensoide, por ejemplo, de oro, entonces el sol del suspensoide quedará fuertemente protegido de la acción coagulante de los electrólitos. Es probable que las partículas del sol del emulsoide sean adsorbidas por el suspensoide, impartiéndole sus propiedades. Al emulsoide se le denomina *coloide protector*. De esta manera se explica la mayor estabilidad que adquieren los soles de oro por la adición de una cantidad pequeña de gelatina. Por esto, la materia orgánica que puede actuar como coloide protector, se destruye generalmente antes de comenzar un análisis inorgánico.

Durante la coagulación de un coloide por un electrólito, iones de signo opuesto al del coloide son adsorbidos sobre la superficie, en cantidades variables; cuanto mayor es la valencia

del ion, tanto más fuertemente es adsorbido. Por esto, el precipitado en la superficie estará contaminado, por adsorción. Lavando el precipitado con agua se elimina una parte del electrólito adsorbido, lo que puede motivar un nuevo inconveniente. La concentración del electrólito en el líquido sobrenadante puede disminuir por debajo del valor de coagulación y entonces el precipitado pasa a solución coloidal. Este fenómeno se denomina *peptización* y tiene gran importancia en el análisis cuantitativo. Por ejemplo, cuando se precipita plata en medio ácido, por iones cloruro, en ligero exceso; después al lavar con agua el cloruro de plata coagulado, los iones hidrógeno adsorbidos son eliminados por el lavado, y algo del precipitado pasa a través del filtro al peptizarse. Pero si se lava con ácido nítrico diluído, no se peptiza. Por esto, para el lavado de los precipitados, siempre se emplea una solución de un electrólito conveniente, que no interfiera en las etapas ulteriores del análisis.

La adsorción por coloides tiene numerosas aplicaciones en el análisis químico, por ejemplo en la eliminación de fosfato, en medio nítrico, mediante el óxido estánnico hidratado, en los indicadores de adsorción (Secc. I, 42), en la investigación cualitativa y en la determinación colorimétrica, de cationes y aniones con ciertos reactivos orgánicos, por ejemplo, aluminio con "aluminón" (Secc. V, 18).

I, 57. **Sobresaturación y formación de precipitados.** — La solución saturada de una sustancia, en un solvente, a una cierta temperatura, se encuentra en equilibrio con la fase sólida de la misma sustancia. La solubilidad de una sustancia a una cierta temperatura y en un solvente determinado es la concentración de la solución saturada. La solubilidad depende del tamaño de las partículas cuando son menores que 0,01 mm. La solubilidad aumenta grandemente al disminuir el tamaño de las partículas porque aumenta la influencia de la superficie, pues es mayor la superficie específica de las mismas (comparar con Tabla XIX). La definición de solubilidad dada anteriormente corresponde a la solubilidad normal y es válida, tan sólo, para partículas mayores que 0,01 mm. Una solución sobresaturada tiene mayor concentración que la que corresponde a la solubilidad del soluto a la temperatura y en el solvente dados. La sobresaturación corresponde a un estado inestable que puede pasar al equilibrio estable (solución saturada), agregando un cristal del soluto o de otra sustancia ("sembrado" de la solución), o mediante un proceso mecánico, como ser agitar o sacudir la solución. La dificultad de obtener una precipitación rápida del fosfato amónico magnésico, constituye un ejemplo de sobresaturación.

Según von Weimarn (1913, 1925) la sobresaturación tiene gran importancia en el tamaño de las partículas primarias de un precipitado. De acuerdo con von Weimarn, la velocidad inicial de precipitación es proporcional a $(Q\text{-}S)/S$ (sobresaturación relativa) donde Q es la concentración total de la sustancia que precipita; S es la solubilidad, es decir, la concentración de la solución en equilibrio con el precipitado; $Q\text{-}S$ es la sobresaturación cuando comienza la precipitación. Esta expresión sólo se cumple con suficiente exactitud, cuando Q es comparativamente mucho mayor que S. La influencia de la sobresaturación relativa se ilustra con los resultados obtenidos por von Weimarn, para la formación del sulfato de bario, a partir de soluciones de tiocianato de bario y de sulfato de manganeso, que figuran en la Tabla XXI. Estos resultados prueban que el tamaño de la partícula de un precipitado disminuye al aumentar la concentración de las sustancias reaccionantes. Para que se forme un precipitado cristalino, con lo que son menores los errores por adsorción y es más fácil la filtración, deberá ser $(Q\text{-}S)/S$ lo más pequeño posible. Pero hay un límite práctico en la posibilidad de reducir $(Q\text{-}S)/S$, haciendo que Q sea muy pequeño, pues para que una precipitación tenga importancia en química analítica, es necesario que llegue a ser cuantitativa en un tiempo relativamente breve, y que el volumen total de la solución en que se forma el precipitado no sea demasiado grande. Existe, también, la posibilidad de disminuir la sobresaturación relativa mediante el aumento de S. Así, el sulfato de bario es cincuenta veces más soluble en ácido clorhídrico 2 *N* que en agua; si se mezclan soluciones de cloruro de bario y de ácido sulfúrico 0,1 *N*, en ácido clorhídrico 2 *N*, a la temperatura de ebullición, se forma lentamente un precipitado, típicamente cristalino, de sulfato de bario.

En esta teoría * del tamaño de las partículas de un precipitado, se basan técnicas ya clásicas del análisis gravimétrico:

1. Precipitación en soluciones calientes, pues la solubilidad generalmente aumenta con la temperatura.

2. Precipitación en soluciones diluídas, agregando lentamente el reactivo precipitante y agitando de continuo. Agregando lentamente el reactivo precipitante, las primeras partículas que precipitan, actúan como núcleos de precipitación.

3. Se agrega, en ciertos casos, un reactivo que aumente la solubilidad del precipitado, para que las partículas primarias sean más grandes.

---

* Se puede consultar, para mayores detalles, SMITH T. B., *Analytical Processes*, 2ª Ed., Arnold, 1940.

TABLA XXI. PRECIPITACIÓN DEL SULFATO DE BARIO A DISTINTAS SOBRESATURACIONES RELATIVAS, SEGÚN VON WEIMARN

Concentración de los reactivos	$\frac{Q-S}{S}$	*Características del precipitado*
7 N	175.000	Se forma un precipitado gelatinoso que prácticamente absorbe toda el agua de la solución; se puede invertir el recipiente que lo contiene sin que se caiga. El gel es inestable, pues muy rápidamente crecen cristales más grandes, a costa de los más pequeños; al cabo de algunas horas el precipitado es opaco.
3 N	75.000	Se forman películas gelatinosas que se enturbian después de un minuto.
N	25.000	El precipitado inicial es caseoso y de dimensiones coloidales. Las partículas se ven como puntos, observadas a 1500 aumentos.
0,05 N	1.300	El precipitado inicial está constituído por cristales esqueléticos con forma de plumas y estrellas.
0,005 N	125	El precipitado está constituído por compactos cristales esqueléticos.
aprox. 0,001 N	25	La solución llega a ser opalescente ya a los 5 minutos y la precipitación continúa durante 2-3 horas. Transcurrido este tiempo, los cristales alcanzan 0,005 mm de largo.
aprox. 0,0002 N	5	El precipitado aparece al cabo de unos treinta días. Después de seis meses, los cristales más grandes son de aproximadamente 0,03 mm de largo y de 0,015 mm de ancho.

I, 58. Pureza del precipitado. Coprecipitación. — Cuando se precipita, en una solución, una sustancia escasamente soluble, no siempre se separa en estado de alta pureza, pues puede contener impurezas en proporciones variables, según sea el precipitado y las condiciones en que se ha efectuado la precipitación. La contaminación del precipitado, por sustancias que por su solubilidad deberían permanecer en solución, se denomina *coprecipitación*. Ésta puede ser por adsorción sobre la *superficie*, de las partículas en contacto con la solución, o por oclusión de sustancias extrañas durante el crecimiento de los cristales de las partículas primarias.

La adsorción superficial en general, es mucho mayor para los precipitados gelatinosos que para los de pronunciado carácter macrocristalino. Los precipitados de estructura cristalina iónica, cumplen con la ley de adsorción de Paneth-Fajans-Hahn,

que establece: "un precipitado absorbe, de la solución, con preferencia iones que, con los iones de carga opuesta que constituyen la estructura cristalina del precipitado, forman compuestos escasamente solubles o poco disociados". Así, con el yoduro de plata coprecipita en condiciones similares, más acetato de plata que nitrato de plata, pues el acetato es menos soluble que el nitrato. También influye la deformabilidad de los iones adsorbidos y la disociación electrolítica del compuesto adsorbido; cuanto menor es la disociación tanto mayor es la adsorción. Por esto el sulfuro de hidrógeno, electrólito débil, es fuertemente adsorbido por los sulfuros de metales escasamente solubles.

En el segundo tipo de coprecipitación, la oclusión ocurre durante la formación del precipitado, a partir de las partículas iniciales. Éstas experimentan, en mayor o menor magnitud, fenómenos de adsorción superficial, y en la formación de partículas mayores, se pueden eliminar parcialmente las impurezas si se forman cristales bien desarrollados, por crecimiento lento. Si los cristales crecen rápidamente, por yuxtaposición de las partículas primarias, se forman agregados cristalinos grandes, formados por cristales pequeños, débilmente unidos, y que conservan impurezas entre las partículas primarias. Si la impureza es isomorfa o forma solución sólida con el precipitado, la coprecipitación puede ser importante y, además, la impureza no se elimina por "envejecimiento" del precipitado. Esto sucede en la precipitación de sulfato de bario en presencia de nitratos alcalinos; en este caso particular se ha comprobado, mediante los rayos X, que la coprecipitación, anormalmente elevada (hasta un 3,5 %, si el sulfato de bario precipita en presencia de una alta concentración de nitrato) se debe a la formación de cristales mixtos. Afortunadamente estos casos de coprecipitación elevada son raros en los precipitados comunes del análisis químico.

Se pueden cometer errores de importancia por *post-precipitación*, que consiste en una precipitación posterior, de composición diferente, sobre la superficie del precipitado principal. La producen sustancias escasamente solubles, que forman soluciones sobresaturadas y que generalmente tienen un ion común con el precipitado primario. Así, en la precipitación de calcio como oxalato, en presencia de magnesio, precipita gradualmente oxalato de magnesio sobre el oxalato de calcio; cuanto más tiempo esté en contacto el precipitado con la solución, tanto mayor será la post-precipitación. Un caso similar se presenta en la precipitación del sulfuro de cobre o de mercurio, en ácido clorhídrico 0,3 *N*, en presencia de iones cinc, el sulfuro de cinc también se separa lentamente por post-precipitación.

También debe tenerse en cuenta la influencia de la *digestión* del precipitado, que se efectúa dejando el precipitado en contacto con la solución en que se formó, durante 12 a 24 horas, a temperatura ambiente, o bien, en algunos casos, en caliente, de ½ a 2 horas; con esta operación se obtiene un precipitado más puro y fácil de filtrar. En la digestión o envejecimiento de los precipitados, las partículas más pequeñas, que son más solubles que las mayores, se disuelven lentamente y reprecipitan sobre las mayores, eliminándose impurezas que, por coprecipitación, contaminan las pequeñas partículas inicialmente formadas, obteniéndose finalmente un precipitado mucho más puro. Los cristales formados rápidamente, pueden presentar formas irregulares, con una superficie comparativamente grande. Después de la digestión, los cristales son mayores y de formas más regulares, es decir, que la superficie es menor y como consecuencia disminuye la adsorción. En resumen, la digestión reduce los errores por coprecipitación y las partículas aumentan de tamaño, con lo que se facilita la filtración.

I, 59. Condiciones de precipitación*. — No se pueden establecer reglas generales sobre las condiciones experimentales en que se deben efectuar las precipitaciones, pero teniendo en cuenta lo expresado, son de amplia aplicación las siguientes reglas prácticas:

1. La precipitación debe efectuarse en solución diluída, aunque la solubilidad del precipitado aumente los errores, y aunque la filtración y las operaciones subsiguientes requieran más tiempo, por ser mayores los volúmenes. Los errores debidos a la coprecipitación quedan, así, reducidos.

2. Los reactivos precipitantes deben agregarse lentamente, agitando de continuo. Así el grado de saturación es pequeño, y se formarán cristales grandes. Generalmente sólo se requiere un ligero exceso de reactivo; excepcionalmente es necesario un gran exceso. A veces, el orden en que actúan los reactivos tiene importancia. Las condiciones experimentales de la precipitación pueden aumentar la solubilidad del precipitado, de manera que disminuya la sobresaturación (comparar con Secc. I, 58).

3. La precipitación debe efectuarse en soluciones calientes siempre que la estabilidad del reactivo precipitante y del precipitado lo permitan. La solución a precipitar, y a veces también la del reactivo precipitante, se deben calentar hasta ebullición incipiente, o a temperatura conveniente. Las ventajas de la precipitación en caliente son:

* Antes de la precipitación, se debe ajustar el medio, por ejemplo: regular el *p* H, agregar complejantes, oxidantes, o reductores, etc. *(N. del T.)*

a) aumenta la solubilidad y, como consecuencia, disminuye la sobresaturación relativa, $\frac{Q-S}{S}$ (Secc. I, 57);

b) favorece la coagulación y disminuye o evita la formación de soluciones coloidales y

c) aumenta la velocidad de cristalización, obteniéndose cristales mejor formados.

4. Los precipitados cristalinos deben dejarse en digestión el mayor tiempo posible. En la práctica, se dejan de un día para otro, excepto en los casos de posible posprecipitación. En general, es preferible una digestión a baño de maría porque se disminuye la coprecipitación y los precipitados son más fáciles de filtrar. La digestión influye poco en los precipitados amorfos o gelatinosos.

5. El precipitado se debe lavar con una solución diluída de un electrolito adecuado. El agua pura puede llegar a peptizar el precipitado (para la teoría del lavado ver Secc. I, 60).

6. Si el precipitado está apreciablemente contaminado, como consecuencia de la coprecipitación o por otra causa, se disminuyen estos errores disolviendo el precipitado en un disolvente adecuado y volviéndolo a precipitar (reprecipitación). La contaminación del precipitado en la segunda precipitación, será siempre menor, con lo que se aumenta la pureza del precipitado.

I, 60. Lavado del precipitado. — La técnica del lavado del precipitado se tratará en la Secc. II, 34 y a continuación sólo se verán algunas consideraciones técnicas generales.

La mayoría de los precipitados se forman en la solución de uno o más compuestos solubles, y el objeto del lavado es reducir, cuando sea prácticamente posible, lo soluble que impurifica el precipitado. Naturalmente, en esta forma, se pueden eliminar solamente las impurezas no ocluídas en el precipitado. La composición de la solución de lavado depende de la solubilidad y propiedades químicas del precipitado, de la posibilidad de que peptice, de las impurezas a eliminar y de la influencia que pueda tener la solución de lavado, que queda con el precipitado, en el tratamiento ulterior del mismo antes de pesarlo. En general, no se puede emplear agua pura, porque puede producirse una peptización parcial del precipitado, y también pequeñas pérdidas debidas a la solubilidad del precipitado. Corrientemente se emplea la solución de un electrolito, que tenga un ion común con el precipitado, para disminuir las pérdidas por solubilidad; además, el soluto empleado debe ser fácil de volatilizar en la calcinación u otros tratamientos térmicos, que precedan a la pesada del precipitado; se utilizan soluciones diluídas

de sales de amonio, de hidróxido de amonio y de ácidos. Si el filtrado ha de utilizarse para proseguir el análisis, el electrolito de la solución de lavado no debe interferir en las determinaciones subsiguientes. Si hay sustancias hidrolizables que deben permanecer en solución, se requiere que la solución de lavado evite la hidrólisis (Secc. I, 18). Se emplea, por ejemplo, para solución de lavado, el ácido nítrico muy diluído, para los halogenuros de plata y la solución diluída de oxalato de amonio, para el oxalato de calcio. La temperatura de la solución de lavado depende fundamentalmente de la solubilidad del precipitado en caliente; en lo posible deben preferirse soluciones calientes, pues es mayor la solubilidad de las impurezas y también lo es la velocidad de filtración, por ser menor la viscosidad.

Las pérdidas por solubilidad se reducen empleando la menor cantidad de solución de lavado, necesaria para eliminar las impurezas. Se demuestra fácilmente que, para volúmenes iguales de solución de lavado, éste es tanto más eficiente, cuanto más pequeñas y numerosas sean las porciones. En condiciones ideales, cuando las impurezas están sólo en la solución en contacto con las partículas del precipitado y no ocurre adsorción, se cumple la expresión * siguiente:

$$X_n = X_o \left(\frac{U}{u + v} \right)^n$$

donde X_o es la concentración de la impureza en la solución antes del lavado; X_n es la concentración de la impureza después de n lavados; U es el volumen de la solución en ml, que queda con el precipitado después de cada escurrimiento, y v es el volumen de la solución, en ml, empleado en cada lavado. De la expresión anterior se deduce que es más conveniente: *a)* dejar que la solución escurra cuanto sea posible, para que u se reduzca al mínimo; y *b)* emplear porciones relativamente pequeñas de solución de lavado y aumentar el número de lavados. Así, si $u = 1$ ml, y $v = 9$ ml, con cinco lavados se reducen las impurezas a 10^{-6} (una millonésima) de su valor inicial; con un solo lavado con el mismo volumen total de solución, o sea, 45 ml, la concentración se reduce solamente a 1/46 o sea $2{,}2 \times 10^{-2}$ de la inicial.

En realidad, en la práctica, el lavado no es tan eficiente como debería ser de acuerdo con la teoría anterior, porque las impurezas no están sólo disueltas en la solución que queda con las partículas del precipitado, sino que, además, hay adsorbidas. Debe tenerse presente que las pérdidas por solubilidad son mucho menores que las que corresponderían de acuerdo con la solu-

---

* SMITH T. B., *Analytical Processes*, 2ª Ed., Arnold, 1940; ver también MELLOR J. W. y THOMPSON H. V., *A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis*, C. Griffin, 1938.

bilidad del precipitado, porque la solución de lavado, al pasar por el filtro, no llega a saturarse. Con frecuencia, en análisis cuantitativo, para dar por terminado el lavado, se investiga cualitativamente, en porciones de filtrado, alguno de los iones que se encuentran en la solución en que se efectuó la precipitación. Cuando en esta investigación no se obtiene un resultado positivo se suspende el lavado.

SEPARACIONES CUANTITATIVAS BASADAS EN MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN

I, 61. Precipitación fraccionada. — En la Secc. I, 11 ya se ha visto la teoría de la precipitación fraccionada. Se ha demostrado que cuando los productos de solubilidad de dos sales escasamente solubles, con un ion común, difieren lo suficientemente, puede precipitar casi totalmente una de ellas, antes que la otra comience a precipitar *. En esta forma se puede separar cloruro de yoduro con solución de nitrato de plata; pero en otros casos deben verificarse experimentalmente las predicciones teóricas, debido al peligro de coprecipitación (Secc. I, 58) que puede afectar a los resultados. Se verán a continuación algunas separaciones de importancia práctica, basadas en precipitaciones fraccionadas.

A. Precipitación de sulfuros. Para comprender las separaciones en que se emplea ion sulfuro, conviene conocer los equilibrios interiónicos en una solución saturada de sulfuro de hidrógeno.

En la ionización del sulfuro de hidrógeno deben considerarse los siguientes equilibrios:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$\frac{[H^+] \times [S^{--}]}{[H_2S]} = K_1 = 9{,}1 \times 10^{-8} \qquad (1)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

$$\frac{[H^+] \times [S^{--}]}{[HS^-]} = K_2 = 1{,}2 \times 10^{-15} \qquad (2)$$

El valor muy pequeño de K_2, indica que la ionización secundaria, y en consecuencia, la concentración de ion sulfuro, $[S^{--}]$, es muy pequeña. Teniendo en cuenta que la ionización primaria es mucho mayor que la secundaria, $[H^+]$ y $[HS^-]$ son práctica-

* Ver llamada I, 41, A. (. del T.).

mente iguales. Una solución acuosa, saturada, de sulfuro de hidrógeno a 25°C y a presión atmosférica, es aproximadamente 0,1 M. Sustituyendo en la expresión (1), $[H^+] = [HS^-]$ y $[H_2S] = 0,1$ se obtiene

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{9,1 \times 10^{-8} \times 0,1} = 9,5 \times 10^{-5}$$

Como ambos equilibrios coexisten deben satisfacerse simultáneamente las expresiones (1) y (2); sustituyendo en la (2) los valores $[H^+]$ y $[HS^-]$ se obtiene:

$$\frac{9,5 \times 10^{-5} \times [S^{--}]}{9,5 \times 10^{-5}} = K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$$

$$[S^{--}] = K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$$

es decir, que en una aproximación, en una solución saturada de sulfuro de hidrógeno, la concentración de ion sulfuro es igual a K_2*.

Si se multiplica la (1) por la (2) se obtiene:

$$\frac{[H^+]^2 \times [S^{--}]}{[H_2S]} = 1,1 \times 10^{-22} \qquad (3)$$

de donde, para $[H_2S] = 0,1\,M$ resulta:

$$[S^{--}] = \frac{1,1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (3')$$

Es decir, que la concentración de ion sulfuro, $[S^{--}]$, es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración de ion hidrógeno. Modificando el pH de la solución se obtienen diferentes concentraciones de ion sulfuro, $[S^{--}]$, lo que permite efectuar separaciones de sulfuros de metales. Sea el cálculo de la concentración de ion sulfuro, $[S^{--}]$, en una solución de ácido clorhídrico 0,25 M saturada de hidrógeno sulfurado, empleada para precipitar los sulfuros del Grupo II de cationes, en el análisis cualitativo. La concentración total de H_2S, es aproximadamente igual a la que corresponde a una solución acuosa, es decir, 0,1 M, la $[H^+]$ es igual a la del ácido clorhídrico, totalmente disociado, o sea, 0,25 M; pero la $[S^{--}]$ será menor que en solución acuosa, es decir menor que $1,2 \times 10^{-15}$. Sustituyendo ** en las expresiones (1) y (2) $[H^+]$ y $[H_2S]$, se tiene:

---

* Como, en una aproximación $[H^+] = [HS^-]$, de la (2) resulta directamente

$$[S^{--}] = K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$$

** Si se sustituye en la (3') $[H^+]$ por 0,25, se obtiene directamente

$$[S^{--}] = \frac{1,1 \times 10^{-23}}{(0,25)^2} = 1,76 \times 10^{-22}$$

(N. del T.)

$$[HS^-] = \frac{9,1 \times 10^{-8} \times [H_2S]}{[H^+]} = \frac{9,1 \times 10^{-8} \times 0,1}{0,25} = 3,6 \times 10^{-8}$$

$$[S^{--}] = \frac{1,2 \times 10^{-15} \times [HS^-]}{[H^+]} = \frac{1,2 \times 10^{-15} \times 3,6 \times 10^{-8}}{0,25} = 1,7 \times 10^{-22}$$

Así, al variar la concentración de ion hidrógeno, $[H^+]$, de $9,5 \times 10^{-5}$ *M* (la que corresponde a una solución saturada de sulfuro de hidrógeno en agua) a 0,25 *M*, la concentración de ion sulfuro, $[S^{--}]$, disminuye de $1,2 \times 10^{-15}$ a $1,7 \times 10^{-22}$.

Conociendo los productos de solubilidad de los sulfuros de metales (ver Secc. I, 8, Tabla IV) se puede establecer qué sulfuros precipitarán a una cierta concentración de ion hidrógeno y, también, calcular la concentración de los cationes respectivos, que permanecen en solución. El sulfuro de un metal divalente, MS, precipita cuando $[M^{++}] \times [S^{--}]$ excede el producto de solubilidad de MS y la concentración del catión que permanece en solución se calcula mediante la expresión:

$$[M^{++}] \frac{S_{MS}}{[S^{--}]} = \frac{S_{MS} \times [H^+]^2}{1,1 \times 10^{-22} \times [H_2S]} \qquad (4)$$

Sea el caso de una solución que contiene iones cúpricos y ferrosos en concentración 0,01 *M*, en presencia de ácido clorhídrico 0,25 *M*. El producto de solubilidad del sulfuro cúprico es $S_{CuS} = 8,5 \times 10^{-45}$, y el del sulfuro ferroso, $S_{FeS} = 1,5 \times 10^{-19}$.

Para el sulfuro cúprico, el producto de solubilidad se excede con $[S^{--}] = 1,7 \times 10^{-22}$, y $[C_u^{++}] = 0,01$ y precipitará sulfuro cúprico hasta que

$$[C_u^{++}] = \frac{8,5 \times 10^{-45} \times [H^+]^2}{1,1 \times 10^{-22} \times [H_2S]}$$

$$= \frac{8,5 \times 10^{-45} \times (0,25)^2}{1,1 \times 10^{-22} \times 0,1} = 5 \times 10^{-23}$$

es decir, la precipitación es prácticamente total. Para el sulfuro ferroso, el producto de solubilidad no se alcanza y en estas condiciones, no precipita. Pero si la acidez disminuye suficientemente, y en consecuencia la $[S^{--}]$ aumenta, el sulfuro ferroso precipita.

El caso del sulfuro de cinc es de especial interés. En la bibliografía figuran valores distintos para su producto de solubilidad, encontrándose los más aceptables entre 1×10^{-24} y 8×10^{-26}. Si se acepta el último de estos valores como exacto, debería precipitar en una solución de iones cinc de una concentración 0,01 *M*, en presencia de ácido clorhídrico 0,25 *M*, pues, se excedería el producto de solubilidad, y, la concentración de ion cinc residual, que quedaría en solución, calculada en la forma que se ha descripto anteriormente, sería de $4,7 \times 10^{-4}$. Pero,

el sulfuro de cinc no precipita en esta acidez, debido, en parte, a que puede permanecer en solución sobresaturada. Además, debe tenerse en cuenta que los valores dados del producto de solubilidad, corresponden a una solución saturada en equilibrio, con partículas relativamente grandes, mientras que para que precipite, es necesario que exceda el producto de solubilidad correspondiente a las partículas que se *forman en realidad*, al comenzar la precipitación. Bien puede ser que en las condiciones experimentales anteriores, estas partículas primarias sean extremadamente pequeñas y tengan, en consecuencia, una solubilidad mayor (Secc. *I. 56)* y también un producto de solubilidad mayor, por lo que no precipitarán. Esta teoría está confirmada por la post-precipitación del sulfuro de cinc (comparar con Secc. *I, 58)* sobre la superficie de otros sulfuros de metales, (de cobre o de mercurio). Se puede precipitar sulfuro de cinc en medio ácido, siempre que se cumplan rigurosamente ciertas condiciones experimentales, por ejemplo, cuando el *p*H de la solución se encuentre entre 2 y 3 y haya suficientes sales de amonio para actuar como coagulantes; para lo que se emplea una solución reguladora de ácido fórmico y formiato de amonio, o de ácido sulfúrico y sulfato de amonio o de ácido cloroacético y cloroacetato de sodio. Es probable que en estas condiciones, las partículas de sulfuro de cinc inicialmente formadas sean mayores.

B. Precipitación y separación de hidróxidos a concentración regulada de ion hidrógeno (a" *p*H regulado"). La teoría es muy semejante a la que se acaba de ver para los sulfuros. La precipitación de un hidróxido depende de su producto de solubilidad y de la concentración de ion oxhidrilo de la solución o lo que es equivalente, de la concentración de ion hidrógeno, pues (ver Secc. *I, 17)*:

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 10^{-14} \qquad (a\ 25°C)$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \qquad (a\ 25°C)$$

Se acaba de ver que se puede hacer variar la concentración de ion sulfuro de una solución acuosa saturada, de sulfuro de hidrógeno, entre límites muy amplios modificando convenientemente la concentración de ion hidrógeno —ion común— de la solución. En forma semejante, se puede modificar la concentración de oxhidrilo de la solución de una base débil, mediante un ion común; por ejemplo para el hidróxido de amonio ($K_b =$ $= 1{,}8 \times 10^{-5}$), ion amonio, agregando cloruro de amonio, que se disocia totalmente. Por ejemplo, en una solución de hidróxido de amonio, 0,1 *M*, el grado de disociación, α, está dado aproximadamente (Secc. *I, 4)* por

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \times 10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-4}}$$
$$= 1{,}3 \times 10^{-2} = 0{,}013$$

Ahora bien, como el hidróxido de amonio se disocia según la ecuación:

$$NH_4\,OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

resulta que

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha c = 0{,}013 \times 0{,}1 = 0{,}0013$$

y

$$[NH_4 . OH] = c - \alpha c = c\,(1 - \alpha) = 0{,}1\,(1 - 0{,}013) = 0{,}0987$$

Sea el cálculo del grado de disociación del hidróxido de amonio, y de la concentración de ion oxhídrilo, $[OH^-]$, para el agregado de 0,5 mol de cloruro de amonio (26,75 g) a 1 litro de hidróxido de amonio 0,1 *M*, admitiendo, en una aproximación, que tal agregado no modifica el volumen de la solución. Si α' es el grado de disociación, en presencia del cloruro de amonio agregado,

$$[OH^-] = \alpha' c = 0{,}1\,\alpha',$$
$$[NH_4 . OH] = (1 - \alpha')\,c \cong 0{,}1$$

pues, α' es muy pequeño con respecto a 1. El agregado de cloruro de amonio, que se disocia totalmente, reduce la ionización del hidróxido de amonio, pues K_b permanece constante, por lo que aumentará la $[NH_4 . OH]$ y disminuirá la $[NH_4^+]$ que proviene de la base. Así, en una primera aproximación $[NH_4^+] = 0{,}5$.

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_b, se tiene

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4\,OH]} = \frac{0{,}5 \times 0{,}1\,\alpha'}{0{,}1} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$
$$\alpha' = 3{,}66 \times 10^{-5}$$

y

$$[OH^-] = \alpha' c = 3{,}6 \times 10^{-5} \times 0{,}1 = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

El agregado de 0,5 mol de cloruro de amonio a un litro de una solución de hidróxido de amonio 0,1 *M*, reduce la concentración de ion oxhidrilo de 0,0013 a 0,000 003 6; y aumenta el pOH de 2,9 a 5,4, y disminuye el pH de 1,1 a 8,6 *.

---

* Se puede calcular la $[OH^-]$ teniendo en cuenta que, en la solución de hidróxido de amonio 0,1 *M*, a la que se han agregado 0,5 moles de NH_4Cl por litro en una aproximación, es:

$$[NH_4^+] = 0{,}5, \text{ y } [NH_4\,OH] = 0{,}1$$

Sustituyendo esos valores en la expresión de la constante de ionización del hidróxido de amonio, se tiene:

$$K_{NH_4\,OH} = \frac{[OH^-] \times [NH_4^+]}{[NH_4\,OH]} = \frac{[OH^-] \times 0{,}5}{0{,}1} = 1{,}8 \times 10^{-6}$$

Despejando $[OH^-]$ se tiene:

$$[OH^-] = \frac{1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}1}{0{,}5} = 3{,}6 \times 10^{-5}$$

Con el valor de $[OH^-]$ se calcula $[H^+]$ y pH en la forma conocida.

(N. del T.)

La mezcla de hidróxido de amonio-cloruro de amonio, se emplea en la determinación de precipitables por hidróxido de amonio en que se deben evitar la precipitación de hidróxido de magnesio ($S_{Mg(OH)_2} = 1{,}5 \times 10^{-11}$).

Se puede calcular la concentración de ion oxhidrilo necesaria para que se satisfaga el producto de solubilidad del hidróxido de magnesio en una solución cuya concentración de ion magnesio sea por ejemplo, 0,1 *M*.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{S_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{++}]}} = \sqrt{\frac{1{,}5 \times 10^{-11}}{0{,}1}} = 1{,}22 \times 10^{-5}\ M$$

o sea

$$pOH = 4{,}9 \text{ y } pH = 14{,}0 - 4{,}9 = 9{,}1$$

Si se emplea una solución de hidróxido de amonio 0,1 *M*, se puede calcular fácilmente la concentración de ion amonio, NH_4^+, necesaria para evitar la precipitación de hidróxido de magnesio, y así establecer la cantidad de cloruro de amonio o de otra sal de amonio, que se debe agregar a un volumen determinado de solución. Sustituyendo en la expresión de la constante de ionización del hidróxido de amonio, se tiene:

$$\frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4\,OH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[NH_4^+] \times 1{,}22 \times 10^{-5}}{0{,}1} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

de donde

$$[NH_4^+] = 1{,}48 \times 10^{-1}\ M$$

que corresponde a una concentración de cloruro de amonio, igual a $1{,}48 \times 10^{-1} \times 53{,}5 = 8{,}2$ gramos por litro.

Se calcula a continuación la concentración de ion oxhidrilo necesaria para que la precipitación de hidróxido de magnesio sea prácticamente total, por ejemplo, en una solución 0,1 *M* de cloruro de magnesio. A un pOH = 4,9 (véase más arriba), es decir a pH = 9,1 al que ya se satisface el $S_{Mg(OH)_2}$, no llega a precipitar el hidróxido, debido a que se tiene una solución saturada. Si se duplica la concentración de ion oxhidrilo, por ejemplo, a pOH = 3,9 o sea a pH = 10,1, precipita hidróxido de magnesio, y la

$$[Mg^{++}] = \frac{S_{Mg(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \frac{1{,}5 \times 10^{-11}}{(1{,}22 \times 10^{-4})^2} = 0{,}001\ M$$

es decir, que la concentración de ion magnesio que permanece en solución es 0,001 *M*, o sea, que el 1 por ciento de los iones magnesio quedaría sin precipitar. Si se lleva el p OH a 2,9 o sea el pH a 11,1, se puede calcular, en forma semejante, que la concentración de los iones magnesio, que quedan en solución, es

aproximadamente 1×10^{-5} *M*, de manera que el error por solubilidad del precipitado, es de 0,1 por ciento, que en la práctica es tolerable. Se puede establecer así, que el magnesio precipita cuantitativamente a *p* H 11,1.

Los productos de solubilidad de los hidróxidos de metales no se conocen con exactitud, por lo que los resultados teóricos que se obtengan con ellos, pueden tener errores apreciables. Los *p*H a que comienzan a precipitar varios hidróxidos en soluciones diluídas, de acuerdo con los trabajos de H. T. S. Britton (1925) figuran en la Tabla siguiente.

VALORES DE *p*H A QUE COMIENZAN A PRECIPITAR ALGUNOS HIDRÓXIDOS

*p*H	*Catión*	*p*H	*Catión*
3	Sn^{++}, Fe^{+++}, Zr^{++++}	7	Fe^{++}
4	Th^{++++}	8	Co^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}
5	Al^{+++}	9	Ag^{+}, Mn^{++}, Hg^{++}
6	Zn^{++}, Cu^{++}, Cr^{+++}	11	Mg^{++}

La separación del hierro férrico del magnesio es uno de los casos más sencillos y de amplia aplicación en la práctica. Se la puede efectuar fácilmente, como se acaba de ver, empleando la solución reguladora cloruro de amonio-hidróxido de amonio. Ajustando convenientemente el *p*H de la solución, se puede separar hierro férrico y aluminio, de cinc, manganeso, níquel, cobalto y alcalino-térreos. Para regular el *p*H, se agrega una mezcla reguladora *(buffer)* apropiada. De acuerdo con los valores de la tabla anterior, algunas separaciones serán más difíciles que otras, por ejemplo: no se puede efectuar una buena separación de aluminio del cromo. El empleo de solución de hidróxido de amonio, no es siempre satisfactorio, pues, especialmente con cationes trivalentes, produce precipitados gelatinosos, que son difíciles de filtrar y de lavar y que, además, adsorben otros cationes presentes en la solución. Por esto, se usan otros reactivos para separar los cationes trivalentes, de los divalentes. Así, se emplean bases orgánicas como la fenilhidrazina, anilina, piridina, quinoleina, etc. La fenilhidrazina es de singular valor en la separación de aluminio del hierro ferroso; pués con este reactivo, solamente precipita el aluminio como hidróxido. Las otras bases orgánicas se usan en la separación de las tierras raras.

En el *método del acetato básico*, se emplea una solución reguladora formada por ácido acético y acetato de sodio o de amonio. Los acetatos de bases débiles, como el acetato férrico, se

hidrolizan en solución caliente y precipitan cuantitativamente como acetatos básicos; los acetatos de las bases fuertes de metales divalentes, se hidrolizan mucho menos, y si el *p*H está convenientemente regulado, no precipitan. El método es satisfactorio para separar hierro férrico de los metales divalentes: cinc, manganeso, cobalto, níquel y cobre; es menos conveniente para separar hierro férrico del aluminio. No se puede emplear para precipitar aluminio, ni en presencia de cromo.

$$Fe^{+++} + C_2H_3O_2^- + 2H_2O \rightleftarrows 2H^+ + Fe(OH)_2 . C_2H_3O_2$$
$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2H . C_2H_3O_2 + Fe(OH)_2 . C_2H_3O_2$$

Cuando se desea una buena separación de hierro férrico, aluminio y cromo, de los cationes divalentes, se modifica este método empleando una mezcla reguladora ácido benzoico-benzoato de amonio.

Se han empleado también, en forma semejante, suspensiones de carbonatos (por ejemplo: de bario, de plomo y de cadmio) y de óxidos (por ejemplo: de cinc, de magnesio y de mercurio), pues, esas suspensiones regulan el *p*H; sin embargo, sus aplicaciones son limitadas. Se emplean los carbonatos de bario o de cadmio, en la separación de los cationes trivalentes, Grupo III A, de los cationes divalentes, Grupo III B.

I, 62. Reactivos orgánicos. — En química analítica se emplean numerosas sustancias orgánicas que dan con iones inorgánicos, compuestos escasamente solubles, frecuentemente coloreados. Con cationes, se forman compuestos en que el metal está unido al resto orgánico por valencias primarias, por valencias de coordinación, o por ambas, formando complejos internos. Estos compuestos tienen corrientemente elevado peso molecular, de manera que a una pequeña cantidad de iones le corresponde una cantidad relativamente grande de precipitado. El reactivo precipitante orgánico, ideal, debe ser *específico*, es decir, debe dar precipitado solamente con un ion determinado. En algunos casos se ha alcanzado este ideal, pero frecuentemente el reactivo orgánico reacciona con un grupo de iones; sin embargo, en determinadas condiciones experimentales * se puede conseguir que sea específico para uno de los iones del grupo. Algunas veces, el precipitado obtenido con el reactivo orgánico se puede pesar después de secado a una temperatura conveniente; en otros casos, cuando el precipitado no es de composición bien definida, se lo transforma, por calcinación, en óxido del metal; otras veces, el precipitado obtenido cuantitativamente con el reactivo orgánico se valora por volumetría.

Algunos ejemplos de estos reactivos, se dan a continuación.

* Principalmente, *p*H y empleo de complejantes. En ciertos casos, es necesario efectuar separaciones previas para eliminar posibles interferencias. *(N. del T.)*

A. Dimetilglioxima. — Este reactivo (I) fué descubierto por L. Tschugaeff en 1905 y utilizado en la determinación de níquel en acero, por O. Brunck, en 1907. Con una solución de una sal de níquel da un precipitado de color rojo vivo, del complejo interno, níquel-dimetilglioxima (II), Ni $(C_4H_7O_2N_2)_2$; la precipitación se efectúa corrientemente en medio amoniacal o en solución reguladora de ácido acético-acetato de amonio. El precipitado se pesa, después de secado, a 110-20°C.

```
                              OH      O
                              |       ↑
CH3—C=NOH          CH3—C=N\       /N=C—CH3
    |                  |    ↘Ni↙    |
CH3—C=NOH          CH3—C=N/       \N=C—CH3
                              ↓       |
   (I)                        O       OH  (II)
```

Un ligero exceso del reactivo no tiene acción sobre el precipitado, pero debe evitarse un gran exceso, porque: *a)* Puede precipitar dimetilglioxima, pues, es poco soluble en agua * y *b)* El complejo níquel dimetilglioxima, es más soluble en una mezcla alcohol-agua que en agua pura. ** La interferencia del hierro, aluminio y bismuto, se evita agregando un tartrato o un citrato soluble; en presencia de cobalto, cinc o manganeso, en concentración relativamente elevada, la precipitación debe efectuarse en solución reguladora de acetato de sodio, en lugar de acetato de amonio.

Las soluciones de sales paladiosas dan con este reactivo, en solución diluída de ácido clorhídrico o sulfúrico, un precipitado amarillo característico, $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$, cuya composición es semejante a la del compuesto de níquel.

Se puede secar de 110 a 120°C sin que se altere, para poder pesarlo con composición definida. El precipitado es poco soluble en agua caliente, pero se disuelve fácilmente en solución de hidróxido de amonio o de cianuro.

Con este reactivo, al hervir la solución, el oro se reduce a metal y el platino (si se encuentra en concentraciones relativamente elevadas) precipita parcialmente, sea como compuesto complejo verdoso, o como metal. La precipitación de paladio no es cuantitativa si la solución contiene ion nitrato.

Si se agrega este reactivo a una solución de nitrato o de cloruro de bismuto y se alcaliza fuertemente con solución de hidróxido de amonio, se produce un precipitado voluminoso de color

* Este inconveniente, y los posibles errores que puede motivar, se evitan empleando difurilglioxima, soluble en agua. (Véase más abajo.)

** El reactivo se agrega en solución alcohólica. *(N. del T.)*

amarillo intenso. Los sulfatos y tartratos disminuyen la sensibilidad de esta reacción.

La dimetilglioxima es muy poco soluble en agua (0,40 g por litro), por esto, se la emplea en solución alcohólica al uno por ciento. La sal de sodio de la dimetilglioxima, $Na_2C_4H_6O_2N_2 \cdot 9\ H_2O$, es soluble en agua y se emplea en solución acuosa al 2-3 por ciento.

La *di α furilglioxima* (III) se utiliza para la determinación de níquel. Da un precipitado rojo con sales de níquel, en solución amoniacal. El complejo es menos soluble que la níquel dimetilglioxima, y tiene menos níquel, obteniéndose, así, un precipitado de mayor peso para una misma cantidad de níquel, es

(III) (IV)

decir, el factor gravimétrico es menor. La gran ventaja de la di α furilglioxima es su solubilidad en agua, lo que evita la posible contaminación por el reactivo del compuesto de níquel precipitado. Corrientemente se emplea en solución acuosa al 2 %. Este reactivo tiene el inconveniente de su precio elevado.

*B. Cupferrón (sal de amonio de la N-nitroso-N-fenil hidroxilamina, IV)**. Este reactivo, en soluciones débiles o fuertemente ácidas, da compuestos escasamente solubles con diversos cationes.

Es muy útil, cuando se lo emplea en soluciones fuertemente ácidas (ácido clorhídrico o sulfúrico al 5-10 %, en volumen), pues, en estas condiciones precipita hierro férrico, vanadio, titanio, circonio y estaño, pudiendo así separarlos del aluminio, berilio, cromo, manganeso, níquel, cobalto, cinc, uranio (hexavalente) y alcalino térreos. La presencia de tartratos y oxalatos no interfiere en el empleo del cupferrón.

El cupferrón se emplea, también, para separar ciertos cationes que puedan interferir en la determinación, por ejemplo, hierro, en la determinación de aluminio o bien, para separar, titanio, vanadio y circonio, en soluciones que se han sometido a electrólisis con catodo de mercurio.

El reactivo se emplea comúnmente en solución acuosa al 6 %;

* El nombre cupferrón fué dado por O. Baudisch en 1909, porque este reactivo precipita cobre y hierro. El cupferrón precipita el hierro cuantitativamente, en soluciones fuertemente ácidas de ácidos minerales, y el cobre, en soluciones débilmente ácidas. La selectividad del reactivo es mayor en solución fuertemente ácida. Su nombre puede inducir en error, pues no precipita sólo cobre y hierro.

como la solución dura sólo algunos días, debe ser de preparación reciente. El cupferrón, droga sólida, se debe guardar en frascos de vidrio color caramelo, que contengan algunos trozos de carbonato de amonio.* Las precipitaciones deben efectuarse siempre en frío, pues, el cupferrón, por calentamiento, se descompone dando nitrosobenceno. Debe agregarse suficiente cantidad de reactivo como para que se forme un precipitado voluminoso del catión a precipitar con el cupferrón, y además, un precipitado blanco, coposo, de nitroso fenilhidroxilamina (agujas). Los precipitados deben filtrarse inmediatamente después de formarse, pues, el exceso de cupferrón no es muy estable en solución ácida. No se puede emplear en soluciones de ácido nítrico, porque los oxidantes lo destruyen. El agregado de pulpa de papel de filtro facilita la filtración del precipitado y también su gradual calcinación subsiguiente. Los precipitados se deben calcinar después de secados para transformarlos en óxidos y luego pesarlos. Deben calcinarse cuidadosamente, en un crisol *grande*, aumentando gradual y lentamente la temperatura para evitar pérdidas debidas al arrastre mecánico, al desprenderse gases.

Neo-Cupferrón (sal de amonio de la nitroso naftil hidroxilamina, V). — Este reactivo da precipitados menos solubles y más voluminosos que el cupferrón. Se lo puede emplear para la precipitación directa de hierro y de cobre en aguas minerales y de mar, sin ser necesario una concentración previa.

C. 8-Hidroxiquinoleina (oxina, VI). — La oxina, C_9H_7ON, forma compuestos escasamente solubles con diversos cationes que responden a la fórmula general $M(C_9H_6ON)_n$, donde n es la valencia con que actúa el elemento; así, por ejemplo, a los divalentes magnesio, cinc, cobre, cadmio, plomo e indio les corresponde alumnio, hierro, bismuto y galio $M(C_9H_6ON)_3$ y a los tetravalentes, por ejemplo, circonio, $M(C_9H_6ON)_4$. Son excepciones de la fórmula general:

$$TiO(C_9H_6ON)_2,$$
$$MoO\ C_9H_6ON)_2,\ WO_2(C_9H_6ON)_2 \text{ y } UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON\ Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_7ON.$$

Mediante una regulación adecuada del pH de la solución, complejando ciertos cationes con reactivos convenientes, o bien,

(V) [naftil–N(NO)(ONH$_4$)]   (VI) [quinoleína, N, OH]

* Los trozos de carbonato de amonio, se colocan en una bolsita de tela. *(N. del T.)*

mediante otros métodos, se pueden efectuar numerosas separaciones; en esta forma se puede separar el aluminio de berilio, en una mezcla reguladora de acetato de amonio-ácido acético y el magnesio de los demás alcalinotérreos, en solución amoniacal.

La 8-hidroxiquinoleina, es una sustancia sólida, cristalina, casi incolora, muy poco soluble en agua y cuyo punto de fusión es de 75° -76°C. La solución se prepara en las formas siguientes:

I) Se disuelve dos gramos de "oxina" en 100 ml de ácido acético 2 *N* y se agrega solución de hidróxido de amonio, gota a gota, hasta que comience a enturbiarse; se agrega luego una cantidad pequeña de ácido acético hasta que la solución quede límpida. La solución se conserva durante largo tiempo, especialmente en frascos de color caramelo.

II) También puede disolverse dos gramos de "oxina" p. a. en 100 ml de alcohol metílico o etílico (esta solución reactivo no se puede emplear para determinar aluminio) o en acetona. Estas soluciones son estables durante unos diez días, si se las protege de la luz.

Cuando la precipitación se efectúa a *p*H elevado se prefiere la solución alcohólica, y la solución acética, para precipitaciones a *p*H bajo.

Deben tenerse en cuenta las siguientes indicaciones generales para las precipitaciones con 8-hidroxiquinoleina:

1) El reactivo se agrega a la solución fría, o bien, en ciertos casos de 50° a 60°C, hasta que la solución que sobrenade, alcance una coloración amarilla o amarillo-anaranjada, lo que indica que hay un pequeño, pero suficiente exceso del reactivo.

2) El precipitado se coagula, calentando durante un corto tiempo a una temperatura que no pase de los 70°C.

3) El precipitado se puede filtrar por papel de filtro o por un crisol filtrante apropiado.

4) El filtrado debe ser de color amarillo o anaranjado, lo que conforma la presencia de un exceso del precipitante. Si el filtrado se enturbia, se calienta una porción; si la turbiedad desaparece, se puede admitir que se debe a un exceso (no perjudicial) de reactivo, que había precipitado. De no ser así, debe agregarse más reactivo y filtrar nuevamente la solución.

5) El precipitado se lava corrientemente con agua fría o caliente, según sea la solubilidad del "oxinato" del metal, y el lavado se continúa hasta que el filtrado sea incoloro. Se puede emplear alcohol, siempre que no afecte al precipitado.

6) El precipitado se puede secar a 105 - 110°C (corrientemente se obtiene así el "oxinato" hidratado) o a 130 - 140°C (oxinato anhidro) ; pero el calentamiento, a esta temperatura,

no debe ser muy prolongado, pues puede producirse una ligera descomposición. Frecuentemente la calcinación a óxido transforma al "oxinato" en un compuesto más conveniente para pesarlo; pero deben tomarse ciertas precauciones para evitar pérdidas, pues, muchos "oxinatos" son apreciablemente volátiles. Corrientemente se obtienen resultados satisfactorios cubriendo el precipitado con ácido oxálico (1 - 3 g) y calentando gradualmente. También se puede emplear el precipitado para su valoración volumétrica, disolviéndolo en ácido clorhídrico diluído y titulándolo con solución valorada de bromato de potasio, como se verá en la Secc. III, 138.

D. α-Benzoinoxima (cuprón, VII). — Este compuesto da con el cobre, en solución amoniacal diluída, un precipitado verde, $Cu\ C_{14}\ H_{11}\ O_2\ N$, que se puede secar a constancia de peso, a 110° C. Se evita la precipitación de los iones precipitables por el hidróxido de amonio, complejándolos con un tartrato; así, la reacción es específica para el cobre. Se puede separar en esta forma: el cobre, del cadmio, plomo, níquel, cobalto, cinc, aluminio y del hierro, en concentraciones pequeñas.

La α-benzoinoxima precipita cuantitativamente, en soluciones fuertemente ácidas, los iones molibdato y tungstato; el cromato, vanadato, niobato, tantalato y paladio (paladioso), precipitan sólo parcialmente. El complejo de molibdato se calcina preferentemente, a 500 - 525° C, obteniéndose $Mo\ O_3$, compuesto conveniente para pesar; alternativamente, el precipitado se puede disolver en solución de hidróxido de amonio, y precipitar el molibdeno como molibdato de plomo, que, también, es un compuesto conveniente para pesar.

La α-benzoinoxima es una sustancia sólida, blanca, cristalina, de punto de fusión 152° C, escasamente soluble en agua y algo soluble en alcohol. Se emplea en solución al 2 por ciento en alcohol puro redestilado.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-OH \\ \qquad\quad\ | \\ C_6H_5-C{=}NOH \end{array} \quad (VII)$$

$$C_6H_4(CH{=}NOH)(OH) \quad (VIII)$$

E. Salicilaldoxima (VIII). — Este compuesto se emplea principalmente para la determinación de cobre. En presencia de ácido acético se obtiene un precipitado amarillo verdoso, $Cu\ (C_7\ H_6\ O_2\ N)_2$, la precipitación es cuantitativa a *p*H 2,6; el precipitado se seca a 100° - 105°C y se pesa. El hierro férrico coprecipita con el cobre en solución de ácido acético, interferencia que debe ser tenida en cuenta; pero la plata, cadmio, mercurio, arsénico, y cinc no interfieren en esta reacción. La

salicilaldoxima reacciona con muchos otros iones, y se la emplea para determinar plomo, bismuto, cinc, níquel y paladio. Como con otros reactivos selectivos similares (por ejemplo: oxima), el pH de la solución es un factor de importancia, particularmente si se desea separar un catión divalente de otro de igual valencia. Así, el cobre precipita cuantitativamente a pH 2,6 y el níquel comienza a precipitar a pH 3,3; por esto, al separar cobre del níquel se debe mantener el pH 2,6 y 3,3. Con iones bismuto, en solución casi neutra, se forma una sal básica, escasamente soluble, de color amarillo brillante, que se debe calcinar a óxido, Bi_2O_3, antes de pesarlo. El plomo precipita cuantitativamente a pH 8,9 ó mayor, como un complejo → $Pb(C_7H_5O_2N)_2$, de color amarillo, el empleo de solución fuertemente amoniacal permite separar plomo de la plata, cadmio y cinc. El paladio paladioso precipita cuantitativamente, en solución ácida, como $Pd(C_7H_6O_2N)_2$, compuesto de color amarillo y se lo puede separar en esta forma del platino. El níquel también se determina satisfactoriamente como el complejo, $Ni(C_7H_6O_2N)_2$, de color verde.

La salicialdoxima es una sustancia sólida, cristalina, blanca, de punto de fusión 57° C., soluble en agua. La solución del reactivo se prepara disolviendo 1,0 g de salicilaldoxima en 5 ml de alcohol al 95 %, y vertiendo lentamente esta solución en 95 ml de agua, a una temperatura no mayor que 80° C; se agita la mezcla hasta que quede límpida y se filtra, si fuese necesario.

Para evitar el empleo de salicilaldoxima, que es costosa, se agrega 2,22 g de aldehida salicílica pura, disuelta en 8 ml de alcohol puro redestilado, a 1,27 g de clorhidrato de hidroxilamina p. a., disueltos en 2 ml de agua. La solución resultante se diluye con 15 ml de alcohol puro redestilado y se vierte lentamente, mientras se agita, en 225 ml de agua a 80° C. Cuando la solución está fría, se filtra, si es necesario, y se la conserva en un frasco de color caramelo, la solución no se debe emplear después de unos tres días de haberla preparado, pues el reactivo se descompone.

F. α-Nitroso-β-naftol (IX). — Este reactivo orgánico precipita cuantitativamente el cobalto, hierro férrico, paladio y circonio, en soluciones ligeramente ácidas. Precipitan parcialmente el estaño, plata, bismuto, cromo crómico, titanio, tungsteno, como tungstato (WO_4^{--}), uranio, como sales de uranillo (UO_2^{++}) y vanadio como vanadatos (VO_3^-). No precipitan el plomo, cadmio, mercurio, arsénico, antimonio, berilio, aluminio, níquel, manganeso, cinc, calcio y magnesio. Se emplea principalmente para separar cobalto de grandes cantidades de níquel, después de eliminar el hierro-férrico. El precipitado voluminoso, rojo cas-

taño, obtenido en solución de ácido clorhídrico diluído, tiene la composición $Co(C_{10}H_6O_2N)_3$; pero no es suficientemente puro; por calcinación cuidadosa, en presencia de ácido oxálico, se obtiene óxido de cobalto, que corresponde a la fórmula Co_3O_4,

NO, OH (IX)

N=C—S—CH_2—CO_2H, NH_2 (X)

que tampoco es puro por lo que sólo se lo debe emplear, para determinar cantidades pequeñas de cobalto. Para cantidades mayores, el óxido de cobalto puede ser:

a) reducido con hidrógeno, en un crisol de Rose y pesado como metal.

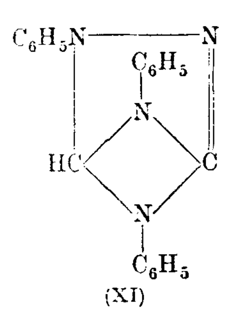
b) tratado con algunas gotas de ácido nítrico concentrado para transformarlo en nitrato; el exceso de ácido nítrico se elimina evaporando cuidadosamente, y luego se transforma el nitrato en sulfato, efectuando dos o más evaporaciones con ácido sulfúrico concentrado, y después de dejar enfriar, se agregan algunas gotas de agua y se evapora con cuidado para eliminar totalmente el exceso de ácido sulfúrico, y finalmente se calienta durante un corto tiempo, a 450° - 500°C (que corresponde a un rojo sombra apenas perceptible, y se pesa $CoSO_4$. Disuelto en agua el sulfato de cobalto, en la solución se puede determinar cobalto por electrólisis.

El α-nitroso-β-naftol, es un polvo de color castaño, de punto de fusión 109° C, escasamente soluble en agua. La solución se prepara disolviendo 4 g de α-nitroso-β-naftol en 100 ml de ácido acético glacial y, luego, se agrega 100 ml de agua destilada caliente. La solución fría y filtrada debe emplearse inmediatamente.

G. Ácido feniltiohidantoico (X). — Este reactivo orgánico precipita muchos cationes del Grupo II (plomo, bismuto, cadmio, cobre, mercurio y antimonio) y también cobalto; el níquel y hierro precipitan parcialmente. Se lo emplea principalmente en la determinación de cobalto, que precipita en solución débilmente amoniacal, y se lo puede separar, en condiciones convenientes, del arsénico, aluminio, cromo, manganeso, cinc, titanio, tungsteno, molibdeno, uranio, calcio y magnesio. El níquel y el hierro coprecipitan; esta coprecipitación puede disminuirse agregando ácido cítrico. El complejo de colbato no tiene composición definida; calcinándolo cuidadosamente se transforma en óxido, (constituído principalmente por Co_3O_4) y, luego, se determina cobalto como en *F*.

El ácido feniltiohidantoico es una sustancia sólida, de punto de fusión 158° C. Se emplea en solución acuosa o alcohólica al 3 %.

H. Nitron (XI). — La base orgánica fuerte, 4 : 5-dihidro-1 : 4 difenil-3 : 5-fenilimino-1 : 2 : 4-tiazol, denominada nitrón, da un nitrato cristalino, escasamente soluble, $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$, en soluciones acidificadas con ácido acético, o sulfúrico. Se pueden determinar, también, en forma similar: perclorato, perrenato y tungstato. Interfieren numerosos aniones como el bromuro, yoduro, clorato, tiocionato, nitrito y cromato, por lo que se los debe eliminar por un tratamiento preliminar. Los resultados obtenidos, en presencia de cloruro, son generalmente elevados, posiblemente debido a coprecipitación.



(XI)

El nitrón es una sustancia sólida, cristalina, de color amarillo de punto de fusión 189° C, escasamente soluble en agua. El reactivo se emplea en solución al 10 % en ácido acético al 5 % ; si es necesario se filtra y la solución se conserva límpida si está protegida de la luz.

I. Tanino. — El tanino común, o el ácido tánico, da una suspensión coloidal, de partículas cargadas negativamente que coagulan las partículas, cargadas positivamente, de ciertos soles de compuestos inorgánicos, como los de óxidos hidratados de metales. La separación de distintos elementos, depende principalmente de un adecuado ajuste del *p*H de la solución.

Este reactivo se emplea en solución acuosa, al 3 - 10 %, recién preparada, y tiene una valiosa aplicación en la separación de algunos elementos raros. Se puede utilizar para la determinación cuantitativa del titanio y los tungstatos; para separar aluminio, cromo, hierro, etc., del berilio, y también para separar niobio del tantalio. En la mayoría de los casos, el precipitado coposo del complejo de tanino, se filtra, se calcina, finalmente, y se pesa como óxido del elemento que se determina.

J. Ácidos arsónicos $R - As(OH)_2$. — Los ácidos alquil y aril arsónicos precipitan los metales tetravalentes del Grupo IV del sistema periódico (estaño, torio, titanio y circonio). Los ácidos arsónicos más comunes son: el fenil ($R = C_6H_5$), *n*-propil ($R = C_3H_7$) y *p*-hidroxifenil ($R = pOH . C_6H_4$).

El ácido fenilarsónico se emplea en solución acuosa al 10 %, precipita estaño en soluciones de acidez relativamente elevada, y lo separa de todos los elementos comunes, excepto del titanio

y del circonio. El torio precipita cuantitativamente en solución de ácido acético-acetato de amonio; los elementos de las tierras raras y el aluminio no interfieren, pero precipitan el titanio. circonio, hafnio y otros iones tetravalentes. Este reactivo permite una buena separación del torio de los elementos de las tierras raras.

El fenilarsonato de torio precipitado, se disuelve en ácido clorhídrico diluído, se precipita como oxalato, se calcina y se pesa ThO_2

El ácido *n*-propil arsónico, que se emplea en solución acuosa al 5 %, precipita circonio; pero no titanio, en solución fuertemente ácida. Ninguno de los elementos comunes de las aleaciones interfiere, excepto el estaño, que se elimina volatilizándolo por calentamiento, con yoduro de amonio. El precipitado se puede calcinar a óxido, calentando primero con un mechero Bunsen y después, con un Meker o Fischer.

El ácido *p*-hidroxifenilarsónico, que se emplea en solución acuosa al 4 %, precipita, en solución ácida, titanio y circonio, y permite separarlos del hierro y de los demás elementos comunes, excepto del estaño y del cerio cérico. El peróxido de hidrógeno evita la precipitación del titanio, pero no afecta la precipitación cuantitativa del circonio.

K. Piridina. — La piridina forma complejos escasamente solubles con los tiocianatos de cadmio, cobre, níquel, cobalto, cinc y manganeso, cuya fórmula general es: $Me(SNC)_2 \cdot (C_5H_5N)_n$ ($n = 4$ para Co, Ni y Mn; $n = 2$ para Cu, Cd y Zn) (G. Spacu y colaboradores, 1927). Para efectuar la precipitación se agrega tiocianato alcalino y algunos mililitros de piridina pura a la solución neutra, o muy débilmente ácida, de los cationes a precipitar. Los complejos son fáciles de filtrar. Se lavan primero con agua y luego con alcohol diluído (tanto el agua como el alcohol deben contener una cantidad pequeña de tiocianato alcalino y de piridina), después con alcohol absoluto y por último con éter absoluto, que también contienen una cantidad pequeña de piridina. El precipitado se seca, en desecador al vacío, durante 5-30 minutos, a temperatura ambiente. El método es rápido; pero no es específico, pues reaccionan similarmente varios iones. Los resultados, en la determinación de manganeso no son satisfactorios, porque el complejo es algo soluble en las soluciones de lavado. El método es aplicable en presencia de metales alcalinos, alcalino térreos y de magnesio; pero no debe haber una concentración alta de sales de amonio.

L. Ácido antranílico (XII). — El antranilato de sodio precipita en solución neutra o débilmente ácida, cinc, cadmio, cobalto, níquel, cobre, plomo, plata y mercurio. Algunos de estos com-

puestos, como los antranilatos de cadmio, cinc, cobalto y cobre, se pueden emplear para la precipitación cuantitativa y la determinación gravimétrica de estos elementos; los antranilatos

NH_2 COOH (XII) COOH (XIII)

tienen por fórmula general $M(C_7H_5O_2N)_2$; se pueden secar a 105 - 110° C. La precipitación debe efectuarse a *p*H regulado, pues si la solución es fuertemente ácida no se forma el precipitado, y si es demasiado básica se descomponen los complejos. El empleo de antranilato de sodio está limitado a la precipitación de un catión precipitable, en ausencia de los demás en una solución relativamente pura, en la que sólo hay presente pequeñas concentraciones de sales amónicas, alcalino térreas y alcalinas.

Se emplea una solución acuosa de antranilato de sodio al 3 por ciento.

M. Ácido quinaldínico (XIII).—Este reactivo orgánico da complejos escasamente solubles, con el cobre, cadmio, cinc, manganeso, plata, cobalto, níquel, plomo, mercurio, hierro ferroso, paladio paladioso y platino platinoso y compuestos básicos escasamente solubles con hierro férrico, aluminio, cromo, berilio y titanio. La solubilidad de quinaldinatos, escasamente solubles, depende del *p*H de la solución. Así, el quinaldinato de cobre $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$, fórmula que corresponde al producto secado a 110 - 115° C, puede precipitar en soluciones medianamente ácidas, mientras que en las mismas condiciones los quinaldinatos de cadmio y de cinc, que son más solubles, permanecen en solución. Con reactivos complejantes, se puede aumentar la especificidad de las reacciones. Los quinaldinatos de cobre, cadmio y cinc son compuestos cristalinos de composición definida, que se pueden filtrar, lavar y secar fácilmente.

Se emplea una solución acuosa al 2 %, del ácido o de la sal sódica.

Nota sobre la recuperación del ácido quinaldínico. — El reactivo es caro, pero se lo puede recuperar después de empleado. Los precipitados y los filtrados se tratan, de preferencia, por separado. Los filtrados de las determinaciones se acidifican con ácido sulfúrico diluído y el ácido quinaldínico se precipita como quinaldinato de cobre, agregando solución de sulfato de cobre; el precipitado se filtra, se lava, se suspende en agua, se descompone con sulfuro de hidrógeno, se separa por filtración el sul-

furo cúprico, el filtrado se evapora a sequedad y el residuo, por evaporación, se recristaliza en ácido acético glacial.

El ácido puro tiene un punto de fusión de 155 - 156° C. Los complejos de cobre y de cadmio se descomponen con sulfuro de hidrógeno y se prosigue el tratamiento en la forma que se acaba de ver. El quinaldinato de cinc es preferible disolverlo en una cantidad suficiente de ácido clorhídrico o sulfúrico diluído, la solución se diluye hasta que comience a precipitar y entonces se precipita con solución de sulfato de cobre y se continúa como en el caso anterior.

N. *Pirogalol (XIV).* — Este reactivo orgánico da compuestos complejos, escasamente solubles, con bismuto y con antimonio, y se lo puede emplear para la determinación cuantitativa de estos elementos, ya sea cuando se encuentran solos o en presencia de arsénico, plomo, cadmio o cinc.

El pirogalol es una sustancia sólida, blanca, de punto de fusión 133 - 134°C y bastante soluble en agua. Se emplea el reactivo en solución acuosa, libre de aire, al 3 %, o bien se agrega directamente a la solución en análisis, pirogalol p. a. sólido.

OH OH (XIV) OH

O. *Etilendiamina.* ($NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$). — La etilendiamina da un catión complejo con iones cúpricos:

$$Cu^{++} + 2NH_2 . CH_2CH_2 . NH_2 = [Cu(NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2)_2]^{++} \equiv [Cu\ en_2]^{++}$$

Este ion complejo reacciona con los iones complejos $[Hg\,I_4]^{--}$ y $[Cd\,I_4]^{--}$ para dar las sales complejas, escasamente solubles, $[Cu\ en_2]\ [Hg\,I_4]$ y $[Cu\ en_2]\ [Cd\,I_4]$ respectivamente:

$$HgCl_2 + 4\,I^- = [HgI_4]^{--} + 2Cl^-$$
$$HgCl_2 + 4KI = K_2[HgI_4] + 2KCl$$
$$[HgI_4]^{--} + [Cu\ en_2]^{++} = [Cu\ en_2]\ [HgI_4]$$
$$K_2[HgI_4] + [Cu\ en_2]\ (NO_3)_2 = [Cu\ en_2]\ [HgI_4] + 2KNO_3$$

Estas sales complejas son escasamente solubles en agua, alcohol al 95 %, y éter, y se las puede emplear en la determinación rápida de mercurio, cadmio y cobre, (G. Spacu y colaboradores, 1919). El complejo mercúrico es estable al aire y al vacío y la presencia de sales de amonio no afecta su precipitación. El complejo de cadmio tiene propiedades similares, pero es algo soluble en presencia de sales de amonio o en solución fuertemente amoniacal; los detalles experimentales para la determinación de cadmio son análogas a los dados para el mercurio (Secc. *IV, 16 C)* con la diferencia de que se precipita en solución *neutra* con el reactivo *a* (ver más adelante).

Este reactivo permite la determinación de *cobre* y *mercurio.*

La solución ácida de ambos cationes se trata con solución de hidróxido de amonio hasta casi neutralizarla. Después se alcaliza con etilendiamina. La solución se calienta a ebullición, se trata con un exceso de yoduro de potasio y con solución de nitrato de cobre etilendiamina. Se deja enfriar, se filtra el complejo mercúrico y se pesa (Secc. *W, 16 C)*. El cobre se determina en otra porción de la solución, según Secc. *IV, 19 F*.

El reactivo se puede preparar por uno de los métodos siguientes:

a) Se calienta a baño maría una solución acuosa que contiene una parte de nitrato cúprico y dos partes de etilendiamina, hasta que se forme una costra sobre la superficie de la solución azul violácea. Se deja enfriar y se separan, por filtración al vacío, los cristales $[Cu\ en_2]\ (NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$; se lava varias veces con alcohol y luego con éter. Una solución concentrada de esta sal se emplea, como reactivo, para efectuar las precipitaciones.

b) Se trata una solución de sulfato cúprico con una solución acuosa de etilendiamina (cinco a seis veces la cantidad estequeométrica) hasta que aparezca una coloración azul violácea intensa, debida al ion $[Cu\ en_2]^{++}$ y no aumente de intensidad por un agregado posterior de etilendiamina. La presencia de un exceso de etilendiamina en el reactivo no influye. Así se obtiene una solución de $[Cu\ en_2]SO_4$, y se la puede emplear como la *a* en la determinación de mercurio.

P. 8-Hidroxiquinaldina (XV). — Las reacciones de la 8-hidroxiquinaldina son, por lo general, semejantes a las de la 8-hidroxiquinoleina *C*; pero no da un compuesto escasamente soluble con el aluminio. En solución de ácido acético-acetato, forma precipitado con el bismuto, cadmio, cobre, hierro ferroso y férrico, cromo, manganeso, níquel, plata, cinc, titanio (TiO^{++}), molibdato, tungstato y vanadato. En solución amoniacal, precipitan los mismos iones, con excepción del molibdato, tungstato y vanadato; y además, precipitan plomo, calcio, estroncio y magnesio; el aluminio no precipita como el complejo respectivo, sino como óxido hidratado; si se desea que permanezcan en solución se lo compleja agregando tartrato.

CH_3 N OH (XV)

La 8-hidroxiquinaldina (2-metil-oxina), es una sustancia sólida, cristalina, de color amarillo pálido, de punto de fusión 72° C, escasamente soluble en agua, soluble en alcohol caliente, benceno y éter. La solución del reactivo se prepara disolviendo 5 g de 8-hidroxiquinaldina en 12 g de ácido acético glacial y diluyendo a 100 ml con agua. La solución es estable durante no más de una semana.

Preparación. — Debido al precio elevado del reactivo, se da la técnica para su preparación. Se disuelven 55 g de *o*-aminofenol y 25 g. de *o*-nitrofenol con 100 g de ácido clorhídrico concentrado, en un balón de tres cuellos, provisto de un agitador mecánico, refrigerante a reflujo y embudo de separación. Se agrega 40 g de aldehida crotónica, mientras se agita, durante 45 minutos. La mezcla se calienta a baño maría, mientras se agita, durante 6 horas, y después, se deja en reposo hasta el día siguiente. Se elimina, por arrastre con vapor, de la solución ácida el exceso de *o*-nitrofenol (ca. 14 g.). El residuo se lleva casi a reacción neutra con solución de hidróxido de sodio 6 *N*, saturada con carbonato de sodio y se arrastra con vapor. Se obtiene aproximadamente 30 g de 8-hidroxiquinaldina (2-metiloxina) impura. Se la purifica, por destilación a presión reducida (con trompa de agua) y se recristaliza dos veces en alcohol al 60 %, empleando 6 ml por gramo. El producto recristalizado funde a 72° C.

I, 63. Métodos por volatización y por desprendimiento. Los métodos por volatilización y por desprendimiento consisten esencialmente en eliminar componentes en forma de compuestos volátiles. Esta eliminación se puede efectuar:

a) por simple calentamiento al aire o en corriente de un gas inerte.

b) por tratamiento con un reactivo que transforme el componente que se desea eliminar en un compuesto volatilizable, y

c) por tratamiento con un reactivo, que transforme el componente que se desea determinar en un compuesto no volátil.

La determinación por volatilización puede ser *directa* si la sustancia volatilizada se pesa absorbiéndola previamente en un medio absorbente apropiado, o bien, puede ser *indirecta* si se pesa el residuo por volatilización y se determina el compuesto volatilizado por diferencia.

En los párrafos siguientes se dan ejemplos de estos métodos; las técnicas experimentales se describen en el Cap. IV.

La determinación de humedad y del agua de cristalización de compuestos hidratados, se puede efectuar en forma indirecta, calentando una cantidad conocida de muestra, a una temperatura conveniente, y pesando el residuo *. En la Secc. *VI, 5* se da la determinación de agua, mediante el empleo del reactivo de Karl Fischer. Naturalmente, la sustancia debe perder únicamente agua a la temperatura a que se calienta. La determinación se puede también efectuar en forma directa absorbiendo el

* Termogravimetría.

agua en una cantidad pesada de un desecante apropiado (sulfato de calcio anhidro o perclorato de magnesio).

Para determinar dióxido de carbono, en muestras que contienen carbonatos, se trata con ácido en exceso. Después se pasan los gases por un desecante y luego se absorbe para eliminar el vapor de agua, el dióxido de carbono con un absorbente alcalino, como cal sodada, asbesto con cal sodada, o asbesto con hidróxido de sodio ("Ascarita"). El dióxido de carbono se desprende y se arrastra totalmente, calentando la solución, haciendo pasar primero una corriente de aire purificado por el aparato. En esta forma, el aumento de peso del dispositivo absorbedor, se debe al dióxido de carbono.

En la deteminación de carbono en aceros y otras aleaciones, la muestra se quema en corriente de oxígeno puro, en presencia de un catalizador y el dióxido de carbono se absorbe como en el caso anterior. Se deben tomar precauciones para eliminar otros compuestos volátiles, como el dióxido de azufre, que también se forman por combustión. En forma similar se efectúa la determinación de carbono o hidrógeno en sustancias orgánicas; se quema la muestra en una corriente de oxígeno, y se absorben el agua y el dióxido de carbono, por separado, en absorbentes apropiados, por ejemplo: en cloruro de calcio saturado con dióxido de carbono y en cal sodada (o "sofnolita" - ver Secc. *IV, 76).*

Se emplea un método similar en la determinación del amoníaco. Calentando un compuesto de amonio con un hidróxido alcalino, en exceso, se desprende, cuantitativamente, amoníaco, y se lo absorbe en un volumen conocido, en exceso suficiente, de una solución valorada de un ácido. El ácido en exceso, se titula, con una solución valorada de álcali (ver Secc. *III, 18).*

$$(NH_4)_2\,SO_4 + 2\,Na\,OH = Na_2\,SO_4 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$$

Este método se puede adaptar para la determinación de nitrógeno en muestras muy diversas. Si el nitrógeno se encuentra en forma orgánica (ver Secc. *III, 20*) ; se calienta la muestra con ácido sulfúrico concentrado, en exceso, preferentemente en presencia de un catalizador (oxicloruro de selenio o sulfato de cobre). De esta manera el "nitrógeno orgánico" se transforma en bisulfato de amonio. Generalmente se agrega bisulfato de potasio para elevar el punto de ebullición del ácido y hacer más rápida la transformación. Se alcaliza, entonces, la solución ácida, y el amoníaco que se desprende se valora como en la determinación de compuestos de amonio. Esta determinación es el clásico método de Kjeldahl para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos.

Algunos elementos, como el sodio y el potasio, pueden determinarse en solución o en muestras sólidas, si se encuentran como sales de ácidos orgánicos e inorgánicos, volátiles; tratando con ácido sulfúrico y llevando a sequedad, se los transforma en sulfatos; el sulfato alcalino, se calcina y se pesa:

$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

Los demás cationes deben ser eliminados previamente para evitar que se pesen como sulfatos.

Otro ejemplo es la determinación de dióxido de silicio en un dióxido de silicio impuro, calcinado. Se efectúa la operación* en un crisol de platino, empleando una mezcla de ácidos sulfúrico y fluorhídrico; el dióxido de silicio se transforma en tetrafluoruro de silicio, volátil:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2\,H_2O$$

El residuo fluorhídrico está constituído por las impurezas; la pérdida de peso corresponde al dióxido de silicio.

ELECTROANÁLISIS

I, 64. Teoría del electroanálisis. — En electroanálisis, el elemento que se determina se deposita por electrólisis como tal o como un compuesto de composición conocida, sobre un electrodo. Tiene la ventaja con respecto a los métodos por precipitación, de que se evita la filtración y es difícil que se produzca coprecipitación, en las debidas condiciones experimentales. Cuando se puede aplicar, este método presenta muchas ventajas, por lo que se verá, su teoría para comprender cómo y cuándo se puede emplear.

Las dos leyes de Faraday (1833-34), para electrólisis establecen:

1) *Las cantidades de sustancias liberadas en los electrodos son proporcionales a la cantidad de electricidad que pasa por la solución.*

* La operación se efectúa corrientemente con el dióxido de silicio impuro, obtenido en el análisis de silicatos atacables por ácidos o de silicatos inatacables previamente sometidos a una disgregación alcalina. Las impurezas principales que acompañan al dióxido de silicio son: óxidos de aluminio, de hierro, de titanio, etc. En el tratamiento fluorhídrico se debe agregar ácido sulfúrico para evitar pérdidas de aluminio y titanio, pues sus fluoruros son apreciablemente volátiles. El residuo fluorhídrico se debe calcinar a 1000-1100°C, para descomponer los sulfatos y transformarlos en óxidos, y así pesar las impurezas en la misma forma en que se encontraban en el dióxido de silicio impuro. Si se efectuó la eliminación fluorhídrica de dióxido de silicio que procede de silicatos insolubles que contienen elementos alcalinos y/o alcalinotérreos (por ejemplo: vidrios, feldespatos, etc.), se debe tener presente que, en el residuo fluorhídrico, los elementos alcalinos y alcalinotérreos quedan como sulfatos. *(Nota del traductor.)*

2) *Las cantidades de las diferentes sustancias, que son depositadas o liberadas por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus equivalentes químicos.*

Como consecuencia de la segunda ley, cuando una cierta corriente eléctrica pasa por diferentes soluciones conectadas en serie, por ejemplo, de sulfato de cobre y nitrato de plata, los pesos del cobre y de la plata que se depositan, están entre sí, como sus pesos equivalentes,

$$\frac{107,88}{1} : \frac{63,57}{2}$$

Para conductores metálicos (conductores de primera especie) se cumple la ley de Ohm, que expresa la relación entre las tres magnitudes fundamentales: intensidad, fuerza electromotriz y resistencia.

La intensidad, I, es directamente proporcional a la fuerza electromotriz, E, e inversamente proporcional a la resistencia, R, es decir,

$$I = \frac{E}{R} \quad .$$

Unidades eléctricas. — La unidad de intensidad, *el amperio*, es la intensidad de la corriente que deposita por electrólisis, por segundo, 1,11800 mg de plata ó 0,3294 mg de cobre, de las soluciones de sus respectivas sales.

La unidad de resistencia eléctrica es el *ohmio*. El *ohmio Internacional*, es la resistencia, que a 0° C, tiene una columna de mercurio de sección uniforme, de 106,3 cm de longitud y que pesa 14,421 g.

La unidad de fuerza electromotriz (f. e. m.) se denomina *voltio*, y es la diferencia de potencial eléctrico que se requiere para mantener una intensidad de 1 *amperio*, por una resistencia de 1 ohmio.

La unidad de cantidad de electricidad, el *culombio*, es la cantidad de electricidad que pasa por segundo cuando la intensidad de la corriente es de 1 amperio. De acuerdo con la definición de amperio, al pasar 1 culombio de electricidad, deposita 1,11800 mg de plata ó 0,3294 mg de cobre, por electrólisis de soluciones de sus respectivas sales.

El peso de un elemento liberado por el pasaje de 1 culombio de electricidad o de 1 amperio durante 1 segundo se denomina *equivalente electroquímico* del elemento. El equivalente gramo de la plata es 107,88 g, por lo que para liberar 1 equivalente gramo de plata se requieren:

$$\frac{107,88}{0,00111800} = 96.494 \text{ culombios.}$$

Esta cantidad de electricidad se denomina *faraday* (F) y, generalmente, se toma igual a 96.500 culombios. De acuerdo con la segunda ley de Faraday, 1 faraday de electricidad libera 1 equivalente gramo, cualquiera sea la sustancia.

I, 65. Potencial de descomposición. — Si se aplica una pequeña diferencia de potencial, por ejemplo de 0,5 voltios, a dos electrodos pulidos de platino, y se los sumerge en una solución molar de ácido sulfúrico, se comprueba mediante un amperímetro intercalado en el circuito, que al principio pasa una corriente de una cierta intensidad, * que disminuye rápidamente y poco tiempo después, es prácticamente nula. Si se aumenta gradualmente la diferencia de potencial que se aplica, hay un pequeño aumento de la intensidad hasta que el voltaje alcanza un cierto valor; entonces la intensidad aumenta rápidamente al aumentar la diferencia de potencial entre los electrodos. Se observa, en general que cuando se llega al punto en que hay un brusco aumento en la intensidad, comienzan a desprenderse burbujas de gas en los electros. El aparato para esta experiencia está representado esquemáticamente en Fig. 21.

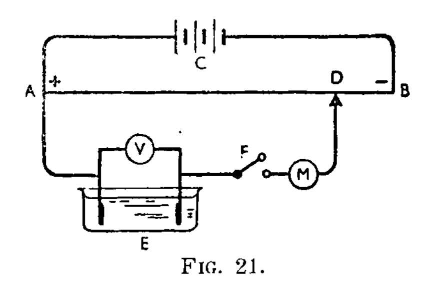


Fig. 21.

Se conectan los terminales de una batería de acumuladores *C*, mediante una resistencia de alambre de sección uniforme *A B*, a lo largo de la cual se puede mover un contacto móvil *D* y la diferencia de potencial entre *A* y *D* se hace variar gradualmente. Dos electrodos pulidos, de platino, se sumergen en una solución molar de ácido sulfúrico, en la célula *E;* se conecta un voltímetro, *V*, a los dos electrodos sumergidos en la solución; *M*, es un amperímetro y *E* un interruptor. Cuando el contacto móvil está cerca de *A*, se aplica una diferencia de potencial pequeña a los electrodos de la célula; la diferencia de potencial y la intensidad de la corriente, se miden mediante los instrumentos *V* y *M*, respectivamente. El voltaje aplicado se aumenta lentamente, moviendo *D* hacia *B*, y se anotan las lecturas efectuadas en el voltímetro y en el amperímetro, después de dejar pasar un cierto tiempo, para que la intensidad alcance un valor estacionario. Represen-

* Una interpretación teórica más completa de las curvas: intensidad de corriente - potencial aplicado, se verá en Polarografía VIII, 2. *(N. del T.)*.

tando las intensidades en función de las diferencias de potencial, se obtiene una curva similar a la de la Fig. 22; se observa claramente el punto D en que la intensidad comienza a aumentar más rápidamente y en este caso particular corresponde a un valor aproximado de 1.7 voltios. La diferencia de potencial del punto D, se denomina *potencial de descomposición*, y en la electrólisis, a este potencial se observa que comienzan a desprenderse burbujas de hidrógeno y de oxígeno. Se puede definir el *potencial* de descomposición de un electrólito como el menor voltaje con que se obtiene una electrólisis continua *.

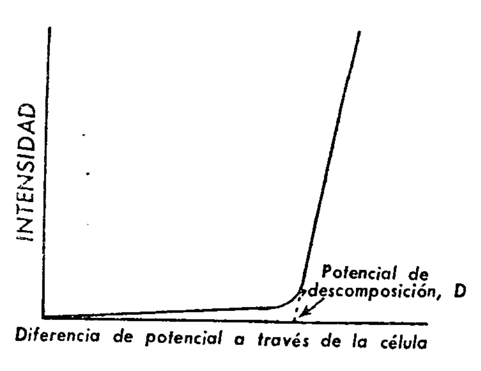


FIG. 22.

Si se interrumpe la corriente, después de haber aplicado la diferencia de potencial, se observa que la aguja del voltímetro V, al principio permanece casi estacionaria y luego va marcando valores menores, hasta llegar a cero. La célula E actúa como fuente de corriente, y ejerce una *fuerza contra electromotriz, o potencial de polarización*, pues actúa oponiéndose a la fuerza electromotriz aplicada. Esta fuerza contra electromotriz se debe a la acumulación de oxígeno y de hidrógeno en el ánodo y en el cátodo respectivamente, que motivan la formación de dos electrodos de gas; la diferencia de potencial, entre ellos, se opone a la fuerza electromotriz aplicada. Cuando se interrumpe la corriente primaria de la batería, la pila, formada por ambos electrodos de gas produce una corriente moderadamente estacionaria, hasta que los gases de los electrodos se han consumido o se han difundido y la diferencia de potencial, entonces, se anula. La fuerza contra electromotriz existe también mientras pasa corriente de la batería por la célula electrolítica, lo que resulta evidente de la forma de la curva de intensidad en función de la diferencia de potencial, como se ve en la Fig. 22. El valor de la fuerza contra electromotriz es igual a la diferencia algebraica de los potenciales de ambos electrodos; el cálculo se verá en los parágrafos próximos.

* En rigor, la diferencia de potencial entre los electrodos, medida con el voltímetro V, es mayor que el potencial de descomposición en IR, donde I es la intensidad de la corriente que pasa, en amperios, y R la resistencia, en ohmios. Como I es muy pequeño y R no es muy grande se puede dejar de tener en cuenta IR, y tomar el voltaje medido en V, como potencial de descomposición.

Algunos valores de potenciales de descomposición, determinados por Le Blanc en 1891-93, figuran en la Tabla XXII.

TABLA XXII. POTENCIALES DE DESCOMPOSICIÓN, DE SOLUCIONES NORMALES, ENTRE ELECTRODOS PULIDOS DE PLATINO

Sustancia	*Potencial de descomposición. Voltio*	*Sustancia*	*Potencial de descomposición. Voltio*
$Zn\ SO_4$	2.55	$Ni\ Cl_2$	1.85
$Ni\ SO_4$	2.09	$Zn\ Br_2$	1.80
$Cd\ SO_4$	2.03	$Co\ Cl_2$	1.78
$Cd\ (NO_3)_2$	1.98	$Pb\ (NO_3)_2$	1.52
$Co\ SO_4$	1.92	$Cu\ SO_4$	1.49
$Cd\ Cl_2$	1.88	$Ag\ NO_3$	0.70
HNO_3	1.69	HBr	0.94
$H_2\ SO_4$	1.67	H I	0.52
$H_3\ PO_4$	1.70	NaOH	1.69
$HClO_4$	1.65	KOH	1.67
H Cl	1.31	NH_4OH	1.74

De los valores de la Tabla XXII, resulta que mientras los potenciales de descomposición de sales en solución varían considerablemente, los de los ácidos y de los álcalis, excepto los hidrácidos halogenados, son aproximadamente iguales a 1,7 voltios. Por esto, se admite que tienen lugar las mismas reacciones en la electrólisis de ácidos y de bases; estas reacciones sólo pueden consistir, en la descarga de iones hidrógeno y oxhidrilo en el cátodo y en el ánodo, liberando respectivamente, hidrógeno y oxígeno:

$$2\ H^+ + 2\ \varepsilon \rightleftharpoons H_2$$

$$2\ O\ H^- \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2}\ O_2 + 2\ \varepsilon$$

Por electrólisis de los hidrácidos halogenados, en solución normal, en el ánodo se libera halógeno en lugar de oxígeno, pues la descarga del ion halógeno se produce más fácilmente que la del ion oxhidrilo.

I, 66. **Reacciones en los electrodos.** — En electroanálisis se practica, principalmente, la electrólisis de sales en solución. Por esto conviene estudiar, con detalle, las reacciones que ocurren en los electrodos. Sea, por ejemplo, la electrólisis de una solución molar de bromuro de cinc, con electrodos pulidos de platino. Al aplicar una diferencia de potencial adecuada entre los electrodos se deposita cinc en el cátodo, formándose, así, un electrodo de

cinc, y se libera bromo en el ánodo, produciéndose un electrodo de bromo. La reacción en el cátodo es una reducción (Secc. *I, 23*):

$$2\,Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2\,\varepsilon$$

y en el ánodo, es una oxidación:

$$Zn^{++} + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons Zn$$

De modo que la reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo. El potencial del cátodo a 25° C se calcula mediante la expresión (Secc. *I, 42;* comparar con *I, 47*).

$$E_{catodo} = E^\circ_{Zn} + \frac{0{,}0591}{2} \log\,[Zn^{++}] = E^\circ_{Zn}$$

pues, $[Zn^{++}] = 1$. En el ánodo:

$$E_{anodo} = E^\circ_{Br_2} - \frac{0{,}0591}{1} \log\,[Br^-] = E^\circ_{Br_2} - \frac{0{,}0591}{1} \log 2$$

pues, $[Br^-] = 2$.

La fuerza electromotriz de la pila resultante será:

$$E^\circ_{Zn} - \left(E^\circ_{Br_2} - \frac{0{,}0591}{1} \log 2\right) = 0{,}76 - \left(-\,1{,}07 - 0{,}02\right) = 1{,}81 \text{ voltios.}$$

Este valor concuerda con el potencial determinado experimentalmente (ver Tabla XXII).

En la electrólisis de una solución molar de sulfato de cinc, la reacción en el ánodo es

$$2\,OH^- \rightleftharpoons H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,\varepsilon$$

pues el ion oxhidrilo se descarga más fácilmente que el ion sulfato y se produce un electrodo de oxígeno en el ánodo· El potencial del electrodo reversible de oxígeno es función del *p*H de la solución, y está dado por la expresión:

$$E = E^\circ_{O_2} + 0{,}0591 \log\,[H^+]$$
$$E = E^\circ_{O_2} - 0{,}0591\,pH$$

$E^\circ_{O_2}$ es igual 1,23 voltios, es decir, el potencial de un electrodo de oxígeno en una solución normal de iones hidrógeno es 1,23 voltios.

En general, el potencial de polarización o fuerza contra electromotriz, E_b, está teóricamente dado por

$$E_b = E_{catodo} - E_{anodo}$$

donde, E_{catodo} y E_{anodo}, se calculan en la forma que ya se ha visto (Secc. *I, 43*).

I, 67. Sobrevoltaje o sobretensión. — Se ha comprobado experimentalmente, que el potencial de descomposición de un electrólito depende de la naturaleza de los electrodos empleados en la electrólisis y es mayor que el potencial calculado como diferencia

de los potenciales de electrodos *reversibles*. La diferencia entre el potencial de descomposición y la fuerza contra electromotriz calculada se denomina *sobrevoltaje* o *sobretensión*. Puede haber sobrevoltaje tanto en el ánodo como en el cátodo. El potencial de descomposición resulta entonces:

$$E_D = E_{catodo} + E_{o.c.} - (E_{anodo} + E_{o.a.})$$

donde, $E_{o \cdot C}$ y $E_{o \cdot a}$. son los sobrevoltajes del cátodo y del ánodo respectivamente.

El sobrevoltaje del ánodo o del cátodo es función de las siguientes variables:

1. — De la naturaleza y estado físico del metal empleado en los electrodos.

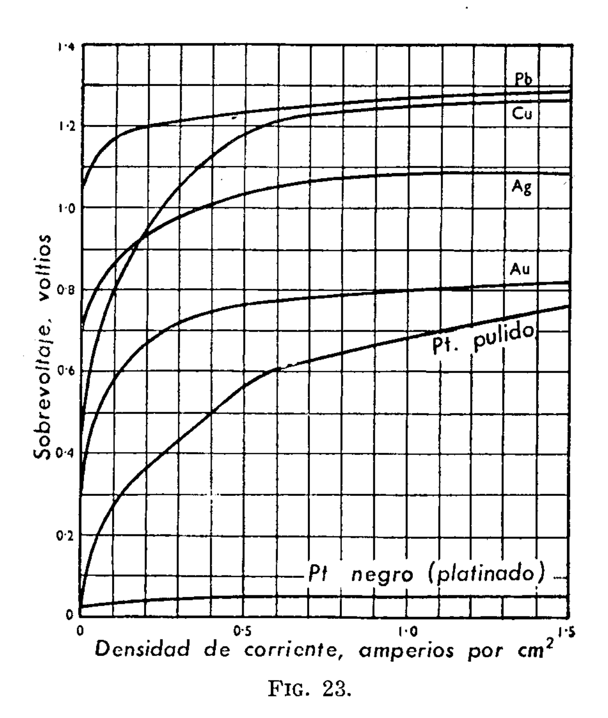


FIG. 23.

2. — Del estado físico de la sustancia depositada. Si es un metal, el sobrevoltaje es, generalmente, pequeño, si es un gas, oxígeno o hidrógeno, el sobrevoltaje es relativamente alto.

3. — De la densidad de corriente empleada. * Para densida-

* La densidad de corriente, C. D., es la intensidad de corriente por unidad de área de la superficie del electrodo. Generalmente se expresa en amperios por centímetro cuadrado ND_1, o por decímetro cuadrado ($1 dm^2 = 100 cm^2$)ND_{100}.**

** Se han mantenido en la traducción, los símbolos y abreviaturas, del texto original. (*N. del T.*)

des de corriente hasta de 0,01 amperios por centímetro cuadrado, al aumentar muy rápidamente la densidad de corriente, por arriba de este valor, el sobrevoltaje sigue aumentando, pero menos rápidamente.

4. — De la variación de concentración, o del gradiente de concentración, en las proximidades de los electrodos, el sobrevoltaje es tanto mayor cuanto mayor es el gradiente de concentración. El gradiente de concentración depende de la densidad de corriente, de la temperatura y de la agitación de la solución.

Como regla general, para los metales, los sobrevoltajes son pequeños. Al oxígeno le corresponde un sobrevoltaje en el ánodo de *ca.* 0,45 voltios, en solución ácida, y de *ca.* 1 voltio en solución alcalina, con electrodos de platino con superficie pulida y para una densidad de 0,02 - 0,03 amperios por centímetro cuadrado. El sobrevoltaje del hidrógeno tiene gran importancia en las separaciones y determinaciones del electroanálisis. Los valores correspondientes a una solución molar de ácido sulfúrico se presentan, gráficamente, en Fig. 23. En soluciones alcalinas, el sobrevoltaje del hidrógeno es algo más alto (0,05 - 0,3 voltio) que en soluciones ácidas.

I, 68. Depósito electrolítico cuantitativo. — Se verán ahora las variaciones del potencial del cátodo durante el depósito de un metal en una determinación electrolítica. Sea la concentración iónica, al comienzo de la determinación, c_i. Para un metal divalente, por ejemplo: cobre, el potencial del cátodo a 25° C, está dado por

$$E = E°_{MII} + \frac{0{,}0591}{2} \log C_i = E°_{MII} + 0{,}0296 \log C_i \text{ voltios}$$

Si la concentración iónica disminuye a un diez milésimo de su valor inicial (lo que correspondería a un error de 0,01 % en la determinación), el potencial catódico será:

$$\begin{aligned} E &= E°_{MII} + 0{,}0296 \log C_i \times 10^{-4} \\ &= E°_{MII} + 0{,}0296 \log c_i + 0{,}0296 \log 10^{-4} \\ &= E°_{MII} + 0{,}0296 \log c_i - 4 \times 0{,}0296 \\ &= \text{Potencial inicial} - 0{,}118 \text{ voltio.} \end{aligned}$$

Esta disminución del potencial es independiente del valor de c_i, es decir, que si la concentración iónica se reduce a un diez milésimo de su valor inicial (lo que se puede tomar como límite para el final de una determinación en electroanálisis, pues le corresponde un error del 0,01 %, y en la mayoría de los casos, es admisible hasta un error del 0,1 %) el potencial catódico disminuye en $4 \times 0{,}0501/2 = 0{,}118$ voltio, para un ion bivalente. Para un ion monovalente, la variación es de $4 \times 0{,}0591/1 =$

= 0,236 voltio, y para un ion trivalente es 4 × 0,0591/3 = 0,079 voltio.

Como la fuerza contraelectromotriz es producida por un cátodo de metal que actúa como polo negativo de una pila, cuyo polo positivo es el electrodo de oxígeno, durante la electrólisis, la fuerza contraelectromotriz aumentará al disminuir el potencial catódico. En otras palabras: el potencial de descomposición aumenta al depositarse el metal. Para obtener un *depósito cuantitativo,* la diferencia de potencial que se aplica debe ser igual o mayor que el potencial de descomposición correspondiente a una concentración desestimablemente pequeña (por ejemplo 10^{-4} de la concentración inicial) del catión que se determina.

Las separaciones en electroanálisis, se efectúan por electrólisis, en solución acuosa, y como hay siempre una cierta concentración de ion hidrógeno, tiene gran importancia conocer las condiciones en que, en una electrólisis se deposita el metal y no llega a descargarse el ion hidrógeno. Para que en una electrólisis se deposite el metal sin que se libere hidrógeno, debe ser la diferencia de potencial entre el electrólito y el cátodo, *E solución, metal,* menor que el potencial reversible ion hidrógeno E_{H^+, H_2}, más el sobrevoltaje del hidrógeno (O_{H_2}) sobre el metal, lo que se expresa en la forma siguiente:

$$
\begin{aligned}
E_{solucion,\ metal} &< E_{H^+,\ H_2} + O_{H_2} \\
&< -E_{(H_2,\ H^+} + O_{H_2}) \\
&< 0{,}059\ pH + O_{H_2}\ (\text{a } 25°C)
\end{aligned}
$$

Como el potencial catódico $E_{metal,\ ion}$ es

$$E_{metal,\ ion} = -E_{solucion,\ metal}$$

la expresión anterior resulta:

$$E_{metal,\ ion} > 0{,}059\ pH + O_{H_2}$$

I, 69. Separación electrolítica de metales. — Por lo visto en la sección anterior, resulta evidente que los potenciales de depósito iniciales, de dos metales, deben diferir por lo menos en 0,25 voltios, para que sea teóricamente posible su separación electrolítica cuantitativa. Esta diferencia mínima requeriría una regulación muy precisa del potencial catódico; en la práctica, para la mayoría de los casos, la diferencia debe ser por lo menos de 0,4 voltio.* De los valores de los potenciales de descomposición que figuran en la Tabla XXII, se comprende por qué ciertos metales se pueden separar electrolíticamente de otros con gran facilidad; así, por ejemplo, el cobre del cinc, del níquel, del cobalto y del plomo; la plata del cobre, etc. Sin embargo, cuando la diferencia entre los potenciales normales de dos metales es

* El método del potencial catódico regulado, se verá en Secc. *I, 71.*

muy pequeña, la electroseparación es muy difícil. Se trata, en tales casos, de modificar, el potencial del electrodo de uno de los metales disminuyendo la concentración iónica del ion que se desea que no deposite, complejándolo, en un ion complejo de muy pequeña constante de inestabilidad (Secc. *I, 12*). En esta forma se aumenta el potencial de descomposición del ion complejado. Además, el sobrevoltaje para pequeñas concentraciones iónicas es, también, con frecuencia algo mayor. Al modificar el potencial del electrodo, complejando el catión correspondiente, hace que puede ocurrir que un metal, que en solución iónica simple se deposita a un potencial menor que otro metal, en un medio complejante, requiera un potencial mayor.

En la Tabla XXIII figuran algunos valores, debidos principalmente a Foerster (1906), de los potenciales de depósito ($E_D = -E_{catodo}$) de algunos cationes, en soluciones simples y en soluciones de cianuros alcalinos.

TABLA XXIII. POTENCIALES DE DEPÓSITO, E_D, DE ALGUNOS METALES, EN SOLUCIONES SIMPLES Y EN SOLUCIONES DE CIANUROS ALCALINOS

Metal	E_D *para soluciones* 0,1 *M de iones* M^{++} (*voltios*)	*Concentración del exceso de KCN para* 0,1 *M del cianuro simple*		
		0,2 *M*	0,4 *M*	*M*
Zn	0,79	1,03	1,18	1,23
Cd	0,44	0,71	0,87	0,90
Cu	— 0,31	0,61	0,96	1,17

Una aplicación interesante de estos resultados, es la separación cuantitativa directa de cobre y cadmio. Se deposita primero el cobre en solución ácida, se neutraliza la solución con solución acuosa de hidróxido de sodio, se agrega cianuro de potasio hasta redisolver el precipitado formado inicialmente, y se deposita el cadmio electrolíticamente. Otra aplicación del empleo de complejantes, es la separación de cobre y bismuto, que no pueden separarse por electrólisis de soluciones de sus sales simples. Si se agrega cianuro, los iones cúpricos forman el ion complejo cuprocianuro y entonces, el potencial del electrodo disminuye; la concentración del ion bismuto y el potencial del electrodo se modifican muy poco, y entonces, con el cobre complejado se puede depositar primero bismuto y, así, separarlo del cobre. Se mejora aún la separación si además se agrega un tartrato.

I, 70. Características del depósito. — Un depósito ideal para fines analíticos, debe ser: adherente al electrodo, coherente, compacto y uniformemente distribuído, para que se pueda separar de la solución y lavar sin peligro de pérdidas. Debe evitarse la formación de depósitos coposos, esponjosos, pulverulentos, escamosos o granulares, pues se adhieren débilmente al electrodo.

En general, se obtienen depósitos más satisfactorios cuando el metal está como ion complejo que cuando está simple. Así, la plata se adhiere más de una solución de argento-cianuro, que de una solución de nitrato de plata. Es más fácil lavar, secar y pesar el níquel, cuando se deposita en soluciones que contienen el ion complejo $[Ni(NH_3)_6]^{++}$. La agitación mecánica, por lo general, mejora las características del depósito, pues, disminuye la posibilidad de grandes variaciones de concentración en las proximidades de los electrodos, es decir que la polarización de concentración se reduce a un mínimo.

Al aumentar la densidad de corriente, hasta un cierto valor crítico, disminuye el tamaño del grano del depósito; al sobrepasar este valor, que depende entre otros factores de la naturaleza del electrólito, de la agitación y de la temperatura, los depósitos no resultan satisfactorios. Para densidades de corriente suficientemente elevadas puede, además, desprenderse hidrógeno. Si el desprendimiento de hidrógeno llega a ser apreciable, el depósito del metal es, por lo general, poco adherente, no coherente de aspecto irregular y esponjoso.

Por esto, se recomienda agregar ácido nítrico o nitrato de amonio para determinar ciertos metales como el cobre, para evitar el desprendimiento de burbujas de hidrógeno. El ion nitrato reacciona, en el cátodo, con el ion hidrógeno:

$$NO_3^- + 10\,H^+ + 8\,\varepsilon = NH_4^+ + 3\,H_2O$$

En electroanálisis, en electrólisis lenta, las densidades de corriente empleadas son de 0,1 a 0,5 amperios por decímetro cuadrado, y la electrólisis se efectúa sin agitar el electrólito, aunque, en ciertos casos, las densidades de corriente pueden ser mayores.

Cuando se eleva la temperatura a unos 60-90° C, con frecuencia, se mejoran las propiedades físicas del depósito, debido a la disminución de la resistencia de la solución, al aumento de la velocidad de difusión y a las modificaciones de la ionización y del sobrevoltaje.

Las electrólisis se efectúan por dos métodos, uno con electrodos fijos y sin agitar la solución; se deben aplicar pequeñas densidades de corriente para obtener un depósito adherente y coherente y la operación en sí es lenta *(electrólisis lenta)*. En el segundo método, más ventajoso, la solución se agita rápidamente *(electrólisis rápida)*. Para la agitación se puede usar un agitador mecánico independiente, pero es más común tener un

ánodo rotatorio, que en el electroanalizador de Sand, es un cilindro de malla de platino, rodeado por otro cilindro similar (sin movimiento), que actúa como cátodo; la distancia entre ambos electrodos es pequeña, 3 - 5 mm, se puede aplicar una densidad de corriente mucho mayor (ND_{100}, de 5 - 10 amperios por 100 centímetros cuadrados) sin que llegue a ser afectada la pureza o las características físicas del depósito. La agitación facilita la llegada de iones del metal a las proximidades del cátodo; evitándose la polarización de concentración, de lo cual resulta un mejor aprovechamiento de la corriente eléctrica para la formación del depósito del metal. Se consigue en esta forma mayor rápidez en las electrólisis por lo que este método es el que más se emplea. Debe tenerse presente que al finalizar la electrólisis no hay que interrumpir la corriente, mientras los electrodos se encuentren en la solución. Si se cortase la corriente, intervendría la fuerza contraelectromotriz y se atacaría parcialmente el depósito volviendo a pasar a la solución.

I, 71. Separación electrolítica de metales mediante potencial catódico regulado.

El voltaje de descomposición o potencial de depósito, E_D, de la solución acuosa de un electrólito está dado por la expresión (Secc. *I, 67)*.

$$E_D = E_{catodo} + E_{o.c:} - (E_{anodo} + E_{o.a:})$$

Pero, para que pase por la célula electrolítica, una intensidad de corriente, *I*, deberá aplicarse una diferencia de potencial *Ea*:

$$Ea = E \text{ cátodo} + Eo.c - (E \text{ ánodo} + E\ o.aQ + I_r$$

donde *E cátodo* es el potencial de electrodo reversible, entre el cátodo y la solución $E_{o\cdot c\cdot}$, es el sobrevoltaje en el cátodo, E_{anodo} y $E_{o\cdot a}$. son los potenciales respectivos correspondientes al ánodo; *I*, la intensidad de la corriente en amperios y *r* la resistencia en ohmios; I_r es la caída óhmica de potencial entre el ánodo y el cátodo. Comúnmente en electroanálisis se aplica un voltaje algo mayor que E_d y se deja que continúe la electrólisis aumentando ocasionalmente el voltaje para mantener aproximadamente constante la intensidad de la corriente. Esta técnica, denominada *electrólisis a intensidad constante*, sólo es aplicable a la separación de metales que en la serie electromotriz estén por debajo del hidrógeno, de los otros metales que estén por arriba. Después que se ha depositado el primer metal (el que está más bajo en la serie), se desprende hidrógeno en el cátodo y mientras la solución sea suficientemente ácida, no se deposita el segundo metal. Así se separa cobre del níquel y cinc, en solución de ácido sulfúrico. Si el segundo metal está en la serie electromotriz, muy

poco por arriba del primero, no es posible separarlos, a menos que se pueda aumentar la diferencia entre los potenciales de descomposición, sea formando un ion complejo apropiado o en alguna otra forma (Secc. *I, 69)*. En estos casos, para la separación se aplica la *electrólisis a potencial catódico regulado* (Sand, 1907, Lindsey y Sand, 1934-35). En este método se emplea, además, un electrodo auxiliar de referencia que puede ser un electrodo de calomel saturado; se lo sumerge en la solución y, así, se puede medir la diferencia de potencial entre el cátodo y la media pila de referencia. En esta forma, es posible conocer el potencial catódico y regularlo mediante la diferencia de potencial aplicado al cátodo y ánodo, para mantenerlo durante la electrólisis entre límites preestablecidos. Ya se ha visto (Secc. *I, 68)* que al disminuir al décimo la concentración del ion del metal, disminuye el potencial catódico, en 0,0591/n voltios a 25° C (n es la valencia del catión). Para un error de 0,1 %, la concentración del ion se debe reducir a la milésima de su valor inicial y en consecuencia, el potencial disminuirá en 3 × 0,0591/n voltio; es decir, en 0,177 voltio para un catión monovalente, en 0,088 voltio para un catión divalente, etc. Así determinado el potencial catódico con respecto a un electrodo auxiliar, y regulando convenientemente es posible separar un metal de otro con solo que se enceuntre un poco más arriba en la serie electromotriz. La determinación y regulación manual del potencial puede resultar tediosa; pero se puede efectuar cuando las operaciones son poco frecuentes; también se emplean dispositivos automáticos para regular el potencial catódico. Un aparato simple se describe en la Secc. *IV, 88.*

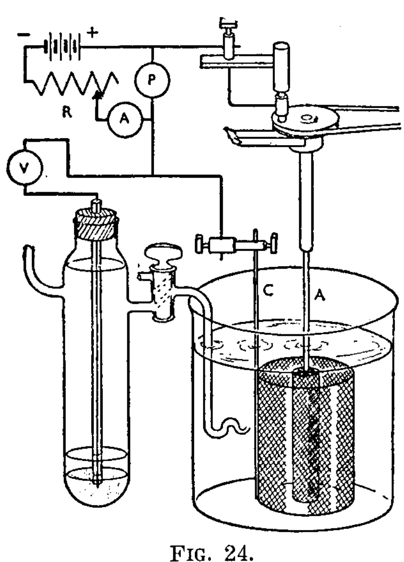


FIG. 24.

Un aparato con circuito simple, para electroanálisis a potencial catódico regulado es el de la Fig. 24, que permite comprender los fundamentos de esta técnica. El aparato está constituído por: un generador de corriente que puede ser una batería de acumuladores grandes; un electrodo de calomel saturado; un voltímetro *P* que indica el potencial aplicado a la célula para la

electrólisis; un voltímetro a válvula o un potenciómetro de oposición V; una resistencia variable R para una intensidad de 10 - 15 amperios; un cátodo de malla de platino C; y un ánodo rotatorio de malla de platino A. La diferencia de potencial entre el electrodo de calomel saturado y el cátodo se debe medir con un instrumento muy sensible que tome una corriente de intensidad muy pequeña o que carezca de importancia, de la pila formada por el electrodo de referencia y el cátodo; un voltímetro a válvula es satisfactorio. La diferencia de potencial total medida, E, es igual a la diferencia entre los potenciales del electrodo de calomel y el del cátodo:

$$E = E_{cal.\,sat.} - (E_{cátodo} + E_{o.\,c.})$$

Como se conoce $E_{cal.\,sat.}$, se puede determinar fácilmente el potencial catódico, referido, por ejemplo, a la escala de hidrógeno. Para que el potencial catódico no exceda de un cierto va-

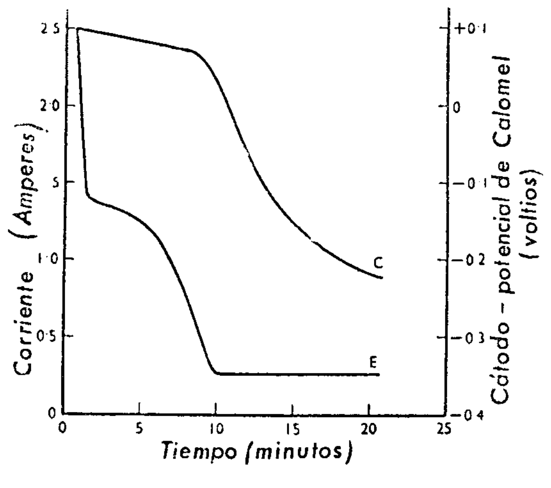


FIG. 25.

lor prefijado, se debe disminuir el potencial aplicado al cátodo y ánodo, aumentando la resistencia R. En la Fig. 25 se representa la diferencia de potencial cátodo calomel, E, y la intensidad de la corriente de electrólisis I en función del tiempo, para el depósito de cobre en la electrólisis de una solución que contiene aproximadamente 0,4 g de cobre, y 0,2 g de estaño y una concentración de ácido sulfúrico del 15 %. El potencial catódico, al comienzo de la electrólisis, disminuye rápidamente, pues el electrodo de malla de platino va cubriéndose de cobre, a medida que éste se deposita. Cuando el potencial ha llegado a —0,35 voltio con respecto al electrodo de calomel saturado, el

potencial aplicado ha disminuído, disminuyendo también, en consecuencia, la intensidad. El potencial aplicado (al ánodo y al cátodo) se regula mediante la resistencia *R*, de manera que en ningún momento el potencial catódico sea menor que —0,35 voltio, con respecto al electrodo de calomel. El cobre se deposita cuantitativamente; pero la intensidad nunca llega a cero, debido a las reacciones cíclicas secundarias, de los iones estannosos y estánnicos, que se oxidan en el ánodo y se reducen en el cátodo, respectivamente. Es esencial una agitación rápida o el empleo de un ánodo rotatorio, pues, disminuye la polarización de concentración y se pueden emplear densidades de corrientes más altas, con lo que se reduce el tiempo requerido para el electroanálisis.

Al establecer los potenciales catódicos límites, requeridos para separar un metal de otro, no es suficiente el cálculo de los potenciales de electrodo reversible, mediante la ecuación de Nernst (Secc. *I, 66* y *I, 68*). Se debe sumar al potencial de electrodo reversible el sobrevoltaje, que depende de la velocidad de agitación, de la densidad de corriente y de la naturaleza del metal del electrodo. En consecuencia, el potencial límite debe establecerse en forma casi empírica.

Puede producirse una reoxidación anódica, si el metal tiene más de una valencia y también puede reaccionar el metal depositado con los productos de oxidación anódica. Estas reacciones de reoxidación deben reducirse al mínimo para obtener resultados correctos y, también, para que sea más rápida la electrólisis. Esto se puede conseguir: 1) empleando un reductor que se oxide,de preferencia, al catión que corresponde al estado intermedio de valencia; el reductor se denomina *despolarizador*; 2) aumentando el potencial catódico inicial, para reducir muy rápidamente a estado metálico el catión que corresponde al estado intermedio de valencia, antes de que haya sido alejado por la agitación, de las proximidades de cátodo; 3) aislando el ánodo mediante un recipiente poroso o una membrana y 4) disminuyendo el potencial anódico a un valor tal, que no alcance a oxidar el catión que corresponde al estado intermedio de valencia.

I, 72. Electrólisis interna. — La denominación electrólisis interna se debe a H. J. S. SAND (1930), * para las electrólisis en que el ánodo es atacable. Consiste en una electrólisis en la que no se aplica fuerza electromotriz externa; actúa como una pila voltaica en cortocircuito, producido por un conductor entre el cátodo y el ánodo. En realidad, es un caso especial de electroanálisis con potencial catódico regulado.

* Sand, H. J. S., *Analyst*, *55*, 309 (1930). (*N. del T.*)

La electrólisis interna es, pues, un electroanálisis que se efectúa por descarga de una pila en corto circuito, donde el catolito podría estar constituído, por ejemplo por la disolución de la aleación en análisis. Este método permite separar metales más nobles de otros menos nobles. El ánodo está constituído por un metal, plomo o cinc, que se ataca, permaneciendo en solución; los metales más nobles que el del ánodo, se depositan en el cátodo, que generalmente es de platino. Para evitar que se deposite, en el cátodo, el metal del ánodo, la concentración de sus iones debe ser mantenida siempre, algo mayor en la solución del compartimiento anódico *(anolito)*, que en la del compartimiento catódico *(catolito)*; ambos compartimientos, el catódico y el anódico, están separados por una pared permeable, como ser una membrana de pergamino u otro material conveniente, por ejemplo: *alundun* tratado. El metal que se deposita, se encuentra por debajo, en la serie electromotriz, del que se disuelve y permanece en solución.

Como no se emplean ánodos de platino, se pueden efectuar electrólisis de soluciones de cloruros, aun sin despolarizante. El hierro no interfiere en el depósito de metales, en soluciones de cloruro o sulfato, porque el ánodo está protegido. * El método es rápido y puede usarse en análisis de rutina. En general, su aplicación se limita a la determinación de cantidades pequeñas de metales. Se emplea frecuentemente para separar impurezas más nobles que el metal que se encuentra en mayor proporción, así, por ejemplo, se puede separar, plata, bismuto y cobre, en el análisis de un plomo puro. ** Frecuentemente, este método sólo se emplea para separaciones preliminares. Si la disolución del ánodo no se efectúa, libre e ininterrumpidamente, la electrólisis no se produce. El potencial catódico debe ser tal, que permita un depósito rápido y cuantitativo del metal que se determina. Para mayores detalles, se pueden consultar los trabajos correspondientes a las citas 10, 11, 12 y 13 que figuran en Bibliografía, Secc. *I, 78*.

La electrólisis interna se aplica, por ejemplo, en la determinación de pequeñas cantidades de:

1) Plata en galena y en piritas;
2) Mercurio en latones;
3) Cobre en acero;
4) Plata, bismuto y cobre en plomo o galena; y
5) Cadmio en cinc.

---

* La presencia de hierro no interfiere en la formación de depósitos de metales por electrólisis de soluciones de cloruros o sulfatos, pues se evita la reacción cíclica secundaria de oxidación anódica del ion ferroso y la reducción del férrico en el cátodo, debido a que el compartimiento anódico está separado y la reacción anódica es la oxidación del metal atacable. *(N. del T.)*

** Un plomo puro tiene una pureza superior al 99,9 %. *(N. del T.)*

I, 73. Separaciones por otros métodos físicos.

A. Extracción de una mezcla de sustancias sólidas por solventes. — Este método se basa en la disolución en un líquido, de uno de los constituyentes de la mezcla —generalmente, un solvente orgánico—, en que es muy pequeña la solubilidad de las demás sustancias presentes. Así, para separar los metales alcalinotérreos, se los transforma en nitratos anhidros, y se aprovecha que el nitrato de calcio es soluble en alcohol absoluto, mientras que los nitratos de estroncio y de bario no lo son. Se extrae el nitrato de calcio con alcohol en un aparato de Soxhlet, el residuo se transforma en cloruro por tratamientos repetidos y evaporaciones sucesivas con ácido clorhídrico. Se extrae el cloruro de estroncio con alcohol absoluto y queda, finalmente, cloruro de bario como residuo.

Para separar cloruro de litio de los cloruros de sodio y de potasio, se lo extrae con: alcohol butílico normal, alcohol amílico, una mezcla de éter y de alcohol etílico absoluto, acetona o dioxano (dióxido de dietileno). Los percloratos de sodio y de potasio se separan extrayendo la sal de sodio con una mezcla de volúmenes iguales de acetato de etilo y alcohol butílico normal. Se puede separar estroncio del calcio, por extracción, pues, el nitrato de calcio es soluble en acetona anhidra, y el nitrato de estroncio, no lo es.

B. Extracción de soluciones por solventes. Método de partición o de distribución. — Cuando dos sustancias se hallan disueltas en un mismo solvente, pueden ser separadas mediante un solvente no miscible con el primero, en el que sea fácilmente soluble una de las dos sustancias. Así, si una solución de cloruro férrico y cloruro de aluminio en ácido clorhídrico 6 N, se la agita con éter etílico saturado con cloruro de hidrógeno, el cloruro férrico se extrae, en su mayor parte, pasando a la capa *etérea.* Repitiendo la operación con nuevas porciones de éter, la separación puede llegar a ser prácticamente total. Los resultados obtenidos, con diversos cloruros figuran en la Tabla XXIV.

La extracción con éter etílico permite separar hierro férrico de otros elementos como, aluminio, cromo, cobalto, níquel, vanadio, molibdeno y titanio, que lo acompañan en muchas aleaciones. *

Se evapora la solución clorhídrica de cloruro férrico y cloruros de otros elementos que no debe contener cloruros alcalinos, pues son insolubles en éter-ácido clorhídrico, ni sustancias que

* Constituye el clásico método de Rothe. Se puede consultar HILLEBRAND, W. F. y LUNIELL, G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2ª ed. John Wiley and Sons. Chapman and Hall; págs. 134-7 (1953). *(N. del T.)*

TABLA XXIV. EXTRACCIÓN DE CLORUROS DE METALES, POR ÉTER ETÍLICO, DE SOLUCIONES EN ÁCIDO CLORHÍDRICO 6 *N*

Elemento	*Por ciento extraído en cada extracción*	*Elemento*	*Por ciento extraído en cada extracción*
Sb($SbCl_3$)	6	Fe($FeCl_3$)	99
Sb($SbCl_5$)	81	Hg($HgCl_2$)	0,2
As($AsCl_3$)	68	Mo($MoCl_3$)	80-90
Cu	0,05	Te($TeCl_4$)	34
Ga	97	Tl($TlCl_3$)	90-95
Ge	40-60	Sn($SnCl_4$)	17
Au($AuCl_3$)	95	Sn($SnCl_2$)	15-30
Ir($IrCl_4$)	5	Zn	0,2

No se extraen: Al, Bi, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Fe($FeCl_2$), Pb, Mn, Ni, Os Pd, tierras raras, Rh, Ag, Th, Ti, W, U y Zr.

reaccionen con el éter, como: cloro, ácido nítrico, etc. Se toma el residuo con ácido clorhídrico (d = 1,1) y se transfiere con este mismo ácido, a un embudo separador. La solución ácida se extrae tres veces, agitando con éter etílico; después de cada extracción se deja separar la capa etérea y se retira la capa acuosa, la inferior, para efectuar luego una nueva extracción. Se puede recuperar el cloruro férrico del extracto etéreo, agitando con agua y separando la capa inferior acuosa. Al mezclar éter con la solución clorhídrica de cloruro férrico, se desarrolla calor, por lo que se debe enfriar la mezcla con agua o hielo. El calor liberado se reduce, considerablemente, empleando ácido concentrado, saturado con éter, para disolver el residuo siruposo de cloruro férrico y de otros cloruros (100 ml de ácido clorhídrico d = 1,19, disuelve 150 ml de éter etílico, si el ácido es de d = 1,1, tan sólo disuelve 30 ml de éter etílico).

Se obtienen mejores resultados empleando el éter di-*iso* propílico, que es menos volátil. En particular, la extracción del cloruro férrico de soluciones acuosas de ácido clorhídrico es más eficiente que con éter etílico, aún entre amplios límites de concentraciones de ácido (6,5 a 8,5 *N*, la concentración óptima es 7,75 *N*, siendo la extracción del 99,9 %, después de tres extracciones; además, los cambios de volumen de la capa de éter *iso* propílico y de la capa acuosa son menores que cuando se emplea éter etílico. Se puede, así, separar satisfactoriamente el hierro del cobre, cobalto, níquel, manganeso, cinc, aluminio, cromo, vanadio (tetravalente), titanio y azufre (como ácido sulfúrico). Se extrae conjuntamente con el cloruro férrico y pasa a la capa etérea: el ácido fosfórico, molibdeno hexavalente y cantidades importantes de vanadio (pentavalente).

El cloruro de oro áurico, también se puede extraer en forma similar con acetato de etilo. Para la determinación de molibdeno en aceros, se extrae el tiocianato de molibdeno, de color pardo, con *ciclo* exanol o con éter dietílico (ver Secc. *V, 19)*.

La teoría de este método se basa en que, *cuando un soluto se agita con dos solventes no miscibles entre sí, si el peso molecular en ambas soluciones es el mismo, para cada temperatura, se tiene:*

$$\frac{\text{Concentración del soluto en el solvente } A}{\text{Concentración del soluto en el solvente } B} = \frac{C_A}{C_B} = \text{constante} = K$$

donde K es el *coeficiente* de *distribución* o de *partición*. Por ejemplo, para el yodo distribuído entre sulfuro de carbono *(A)* y agua *(B)*, K es aproximadamente 410 a 18° C. En la práctica, se debe establecer el método más eficiente para extraer cuantitativamente una sustancia de una solución. Se puede demostrar que, si con porciones de L ml de un cierto solvente se extrae n veces W ml de, por ejemplo, una solución acuosa que contiene x_0 g de una sustancia, la cantidad de la sustancia x_n, que permanece en la solución acuosa, está dada por la expresión:

$$x_n = x_0 \left(\frac{KW}{KW + L} \right)^n$$

donde K es el coeficiente de distribución entre *agua* y *solvente* (Secc. *I, 60)*. Como consecuencia, conviene fraccionar la extracción para un determinado volumen de solvente. Sea, por ejemplo, el caso siguiente: se agita 50 ml de agua, que contiene 0,1 g de yodo, con 25 ml de tetracloruro de carbono. El coeficiente de distribución del yodo entre el agua y el tetracloruro de carbono, a temperatura ambiente, es 1/85, es decir, en el equilibrio, la concentración de yodo en la capa acuosa es 1/85 de la concentración de la capa de tetracloruro de carbono. Mediante la fórmula anterior se puede calcular el peso del yodo, que permanece en la capa acuosa, después de una extracción con 25 ml. Si quedan x_1 g de yodo en 50 ml de agua, la concentración será x_1/50g/ml; la concentración, en la capa de tetracloruro de carbono será (0,1 x_1)/25g/ml. Entonces

$$\frac{x_1/50}{(0{,}1 - x_1)/25} = \frac{1}{85}$$

$$x_1 = 0{,}00230 \text{ g}$$

En cambio, la cantidad de yodo que queda en la capa acuosa, después de tres extracciones con 8,33 ml de tetracloruro de carbono, está dada por:

$$x_3 = 0{,}1 \left(\frac{(50/85) + 8.33}{(1/85) \times 50} \right)^3 = 0{,}0000145 \text{ g}$$

La extracción, pues, puede considerarse prácticamente total.

Si el coeficiente de distribución es favorable, se puede emplear un embudo separador; si es relativamente pequeño, se debe preferir un aparato para extracciones continuas. *

I, 74. Errores en Análisis cuantitativo. — El resultado de toda medición está afectado por un cierto error. Cuando una cantidad es medida con un grado de aproximación tal que el instrumento, el método y el observador no son capaces de alcanzar, se acepta como más probable el valor promedio de una serie de determinaciones. Este valor puede diferir en más o menos del valor exacto. En algunos casos, la diferencia puede ser pequeña, en otros, puede ser grande. La seguridad o "confianza" que se puede tener en un resultado depende del valor de esta diferencia. Por esto, interesa conocer qué factores y en qué grado afectan la exactitud de un análisis químico.

El *error absoluto* ε de una determinación es la diferencia entre el valor observado o medido y el valor exacto o más probable, de la cantidad medida. El error absoluto es una medida de la *exactitud* de una medición. La *exactitud* de una determinación se puede, en consecuencia, definir como la concordancia entre el valor obtenido en la determinación y el valor exacto o más probable. El *error relativo e*, es el error absoluto dividido por el valor exacto o más probable; corrientemente se da en tanto por ciento o en partes por mil. El valor exacto de una cantidad no se puede establecer experimentalmente, de manera que, el resultado obtenido, se debe comparar con el valor más probable. En el análisis gravimétrico, al pesar sustancias puras, el resultado obtenido depende en última instancia, de los pesos atómicos de los elementos componentes. Las determinaciones de los pesos atómicos se han efectuado con el máximo cuidado, y la exactitud obtenida excede en mucho a la alcanzada en los análisis cuantitativos corrientes; el analista, en consecuencia, debe aceptar estos valores como exactos.

Con productos naturales o industriales, se deben aceptar, provisionalmente, los resultados obtenidos por analistas de reconocida capacidad al emplear métodos cuidadosamente ensayados. Si varios analistas determinan el mismo componente, en la misma muestra, por diferentes métodos, se puede obtener el valor más probable, calculando la media aritmética de los distintos resultados. En ambos casos, al establecer el valor más probable, se aplica la teoría de probabilidades y el concepto de precisión.

La concordancia en una serie de resultados se establece mediante la *desviación media*, d_m que se determina en la forma

* Ver, por ejemplo, ARTHUR I. VOGEL, *Texe Book of Practical Organic Chemistry*, 2ª Ed., Longmans, Green, 1951.

siguiente: se halla la media aritmética de los resultados x; después, para cada resultado individual, se calcula la *desviación*, d, que es el valor absoluto de la diferencia, con respecto a la media aritmética y finalmente, se divide la suma de las desviaciones, por el número de resultados. La *desviación media relativa* es la desviación media dividida por el valor promedio. Se puede expresar en tanto por ciento o en partes por mil.

Ejemplo: Los tanto por ciento del componente A en un compuesto AB, obtenidos en una serie de determinaciones, son: 48,32; 48,36; 48,23; 48,11 y 48,38. Calcular la desviación media y la desviación media relativa.

	Resultados		*Desviaciones*
	48,32		0,040
	48,36		0,080
	48,23		0,050
	48,11		0,170
	48,38		0,100
5)	241,40	5)	0,44

Media aritmética, x = 48,280 Desviación media, d_m = 0,088

$$\text{Desviación media relativa} = \frac{0,088}{48,28} = 0,0018 =$$

$$= 0,18 \text{ por ciento}$$

$$= 1,8 \text{ por mil}$$

La *precisión* es la concordancia de una serie de valores, de las mediciones de una misma cantidad. La desviación media, o bien, la desviación media relativa, es una medida de la precisión. En análisis cuantitativo, raramente se consigue una precisión, mejor que el 1-2 por mil. La exactitud expresa el grado de perfección alcanzado en una medición y la precisión, la reproductibilidad en una serie de mediciones. Una buena precisión tienen siempre las determinaciones de alta exactitud; pero una alta precisión no implica exactitud. Mediante un ejemplo se comprenderán mejor estos conceptos.

Ejemplo: Se sabe, que una sustancia, tiene 49,06 ± 0,02 % del componente A. Los resultados obtenidos por dos analistas, empleando la misma muestra y la misma técnica de análisis, fueron:

Analista 1: 49,01; 49,21; 49,08. Promedio: 49,10 por ciento

$$\text{Error relativo del promedio} = \frac{49,10 - 49,06}{49,06} = 0,0008 =$$

$$= 0,08 \text{ por ciento}$$

$$\text{Desviación media relativa} = \frac{(0{,}09 + 0{,}11 + 0{,}02) \times 100}{3 \times 49{,}10} = 0{,}15 \text{ por ciento}$$

Analista 2: 49,40; 49,44; 49,42. Promedio: 49,42 por ciento

$$\text{Error relativo del promedio} = \frac{49{,}42 - 49{,}06}{49{,}06} = 0{,}0073 = 0{,}73 \text{ por ciento}$$

$$\text{Desviación media relativa} = \frac{(0{,}02 + 0{,}02 + 0{,}00) \times 100}{3 \times 49{,}42} = 0{,}03 \text{ por ciento}$$

Los resultados del analista *1*, se pueden considerar suficientemente exactos y precisos; los del analista *2* son muy precisos, pero menos exactos que los del analista *1*. Los resultados de *2*, permiten suponer que existe un pequeño error sistemático. *

Analista 1: 49,01; 49,21; 49,08

	Resultados		*Desviaciones*
	49,01		0,090
	49,21		0,110
	49,08		0,020
3)	147,30	3)	0,220

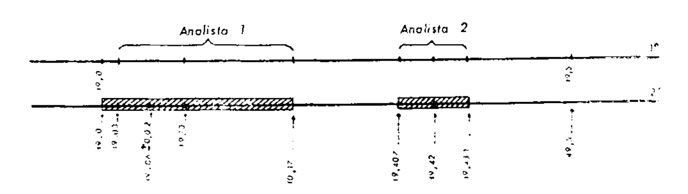
Media aritmética, x = 49,100 Desviación media, dm = 0,073

Error absoluto del promedio, ε = 49,10 — 49,06 = 0,04. (Se toma 49,06 como valor exacto.)

$$\text{Error relativo del promedio, } e = \frac{0{,}04}{49{,}06} = 0{,}0008 = 0{,}08 \text{ por ciento}$$

$$\text{Desviación media relativa} = \frac{0{,}07}{49{,}10} = 0{,}0015 = 0{,}15 \text{ por ciento}$$

* Representando gráficamente se tiene



En la primera gráfica se han representado los resultados obtenidos por cada analista y, en la segunda, el valor exacto (49,06) con sus límites, de error (± 0,02) y, además, los promedios de cada serie de resultados, en los que se han representado, como límites, las desviaciones medias, para poner de manifiesto la precisión de las determinaciones. Ver más adelante intervalos de seguridad. *(N. del T.)*

Analista 2: 49,40; 49,44; 49,42

	Resultados		*Desviaciones*
	49,40		0,020
	49,44		0,020
	49,42		0,000
3)	148,26	3)	0,040

Media aritmética, $x = 49{,}420$ Desviación media, $d_m = 0{,}013$

Error absoluto del promedio, $\varepsilon = 49{,}42 - 49{,}06 = 0{,}36$

Error relativo del promedio, $e = \dfrac{0{,}36}{49{,}06} = 0{,}0073 =$

$= 0{,}73$ por ciento.

Desviación media relativa $= \dfrac{0{,}013}{49{,}42} = 0{,}0003 =$

$= 0{,}03$ por ciento.

I, 75. Clasificación de los errores. — Los errores que afectan los resultados experimentales se pueden agrupar en dos clases: los determinados y los indeterminados.

Errores determinados, constantes o sistemáticos. — Son los que se pueden corregir, o cuyo valor se puede conocer. Los más importantes son:

1. Errores personales. — Se deben a factores personales del analista y forman parte de la "ecuación personal" del observador. Son, por ejemplo: los motivados por la falta de seguridad que tienen algunas personas para apreciar nítidamente el cambio de color de un indicador, en una titulación, lo que les hace sobrepasar el punto final; el tomar, una posición errónea de equilibrio de la balanza, al observar las oscilaciones del fiel, etc.

2. Errores debidos a los instrumentos y a los reactivos. — Son causados por: defectos de construcción de las balanzas; uso de pesas, material volumétrico u otros instrumentos sin calibrar o mal calibrados; ataque del material de vidrio, porcelana, etc. por los reactivos, lo que motiva la contaminación con sustancias extrañas; la volatilización de platino a muy altas temperaturas; y el empleo de reactivos impuros.

3. Errores de método. — Se deben a las causas siguientes: muestreo incorrecto, reacciones no cuantitativas, apreciable solubilidad de un precipitado, adsorción, coprecipitación y postprecipitación y a diferencias apreciables entre el punto final y el punto de equivalencia en una titulación.

Errores indeterminados o accidentales. — Estos errores se manifiestan en pequeñas diferencias, en los resultados de sucesivas mediciones, efectuadas por el mismo observador, con el mayor cuidado y manteniendo las condiciones experimentales, de manera que sus variaciones sean lo menor posible. Son debidos a causas que el analista no puede controlar y que, en general, son tan indeterminadas que escapan a todo análisis posible. Aumentando el número de las observaciones, se puede demostrar que estos errores cumplen con la ley de Gauss de probabilidades, cuya expresión es:

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{h^2x^2}$$

donde y es la frecuencia relativa o probabilidad con que ocurre un error x, y h es una constante que depende del carácter de las determinaciones y que es una medida de la precisión; π y e tienen el significado y valor ya conocidos.

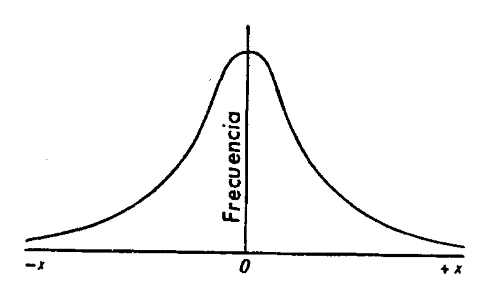


FIG. 26. — Magnitud de error.

La curva representativa de esta función, se denomina *curva de probabilidad o curva de error*: o más rigurosamente curva de probabilidad de error; se puede ver la gráfica correspondiente en la Fig. 26. Esta curva muestra que:

a) Los errores pequeños ocurren con mayor frecuencia que los grandes;

b) Los errores grandes son poco frecuentes;

c) Los errores positivos y negativos, iguales en valor absoluto, ocurren con la misma frecuencia (la curva es simétrica).

De acuerdo con *c)*, el valor más probable de una serie de resultados es la media aritmética.

Se denomina *error probable*, r (o desviación probable), a un error tal que en una serie de resultados, sea igualmente probable, el número de errores menores y mayores, sin tener en cuenta el signo, en valor absoluto.

Se puede demostrar que el error probable de una determinación individual, está dado por la fórmula:

$$r = 0{,}6745 \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \ldots + d_n^2}{n - 1}}$$

donde: d_1, d_2 etc., son las desviaciones con respecto a la media aritmética y n es el número de determinaciones· El error probable de la media aritmética, está dado por:

$$r_x = 0{,}6745 \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \ldots + d_n^2}{n\,(n - 1)}}$$

$$r_x = \frac{\text{Error probable de una determinación individual}}{\sqrt{\text{número de determinaciones}}}$$

En el cálculo de ambas expresiones, corrientemente se sustituye 0,6745 por 2/3·

Algunas veces, se deben comparar series de resultados obtenidos por dos o más analistas, que han empleado el mismo método, con las mayores precauciones experimentales posibles, o bien, diferentes métodos; pero siempre que se hayan efectuado todas las correcciones que corresponden a los errores propios del método. Es deseable, una estimación más racional de la incertidumbre de los resultados de cada analista, que la dada por el error probable o por la desviación media. Si se dispone de los resultados individuales, se puede calcular el error probable de la media aritmética de los resultados de cada analista y, después tomar un múltiplo del mismo, para expresar la incertidumbre del resultado; se pueden emplear diversos múltiplos del error probable, aunque frecuentemente se toma como factor 3 ó 5. En el ejemplo que se da a continuación se emplea el factor 3 para definir el intervalo de seguridad de la media aritmética. Este valor se suma o resta de la media aritmética, para obtener los límites del intervalo de seguridad. Los conjuntos de resultados, tratados en esta forma, se consideran como no discrepantes, si tienen valores en común entre los límites de los respectivos intervalos de seguridad. Así, en la tabla siguiente figuran los resultados del tanto por ciento de un cierto componente A, obtenidos por dos analistas en una misma muestra; se han calculado, además, las medias aritméticas, desviaciones medias, errores probables de una determinación individual y de la media aritmética y los intervalos de seguridad de las medias aritméticas.

Analista	Tanto por ciento de A hallado g % g	Media aritmética X	Desviación d	Desviación media d_m	Error probable de una determinación individual r	Error probable de la media aritmética r_x	Intervalo de seguridad de la media aritmética $\pm 3\,r_x$
1	68,25		0,050				
	68,27		0,030				
	68,33		0,030				
	68,35	68,300	0,050	0,040	0,032	0,016	± 0,048
2	68,20		0,038				
	68,21		0,028				
	68,21		0,028				
	68,22		0,018				
	68,25		0,012				
	68,26		0,022				
	68,26		0,022				
	68,27		0,032				
	68,26	68,238	0,022	0,025	0,018	0,006	± 0,018

Los resultados del primer analista, dan un valor de 68,300 ± ± 0,048, es decir, los límites 68,252 y 68,348, y los del segundo analista, 68,238 ± 0,018, es decir, los límites 68,220 y 68,256. Los dos resultados no son discrepantes, pues, los límites de ambos llegan a cubrir en común una zona pequeña de valores de 68,252 a 68,256. Los resultados obtenidos se deben informar:

1) 68,30 ± 0,05; *2)* 68,24 ± 0,02 *

I, 76. Métodos para disminuir los errores. — Los errores determinados o sistemáticos, se pueden a veces disminuir por alguno de los métodos siguientes:

I) Calibración de instrumentos y aplicación de correcciones. — Se deben calibrar todos los instrumentos de medición (pesas, matraces aforados, buretas, pipetas, etc.) y corregir las mediciones que con ellos se realicen. En algunos casos, cuando no se puede eliminar la causa de algún error, se aplica una corrección al resultado que se obtenga; así, cuando se pesa un precipitado impuro, si se determina el peso de las impurezas, se puede corregir el peso del precipitado.

II) Realización de una determinación en blanco. — Consiste en efectuar una determinación por separado, exactamente en las mismas condiciones experimentales, en que se realizó el análisis, pero sin emplear la muestra. Así se puede conocer la in-

* Para un estudio más detallado, consultar las citas, 14, 15, 16, 17 y 18, que figuran en Bibliografía, Secc. *I, 78*.

fluencia de las impurezas de los reactivos y la debida a contaminaciones por ataque de los recipientes. En igual forma se determina el exceso de solución valorada necesaria para establecer el punto final de una titulación. Si por la determinación en blanco se debe aplicar una corrección grande, se aumenta la incertidumbre del resultado.

III) Determinación en paralelo con una muestra patrón. — Se efectúa una determinación en paralelo en las mismas condiciones experimentales, empleando igual cantidad de una muestra patrón de composición semejante a la muestra en análisis. El peso del componente que se determina en la muestra en análisis, se puede calcular mediante la proporción siguiente:

$$\frac{\textit{obtenido en el patrón}}{\textit{obtenido en la muestra}} = \frac{t\ \%\ \textit{y del componente en el patrón}}{x}$$

donde x es el tanto por ciento del componente en la muestra en análisis.

Para efectuar determinaciones en paralelo, con muestras de composición conocida, pueden adquirirse en el comercio, muestras patrones, analizadas por numerosos analistas de reconocida competencia. Se dispone de muestras, de patrones primarios (oxalato de sodio, biftalato de potasio, óxido arsenioso y ácido benzoico), de minerales, de materiales cerámicos, de hierros, de aceros, de aleaciones para preparar aceros y de aleaciones no ferrosas. Estas muestras son suministradas por el U. S. Bureau of Standards, Departament of Commerce Wáshington, D. C. También, se pueden emplear las denominadas "British Chemical Standards", suministradas por el Bureau of Analysed Samples, Ltd. 234, Marton Road, Middlesbrough, Inglaterra; aunque inferiores a las del U.S. Bureau of Standards, son satisfactorias para la mayoría de las necesidades prácticas. Es recomendable la firma: Ridsdale and Co., de 234, Marton Road, Middlesbrongh, Inglaterra, que provee las "*Analysed Samples for Students*". Son muestras analizadas, relativamente económicas; las hay de hierros, aceros, aleaciones no ferrosas y minerales. Los resultados de los análisis no tienen la elevada exactitud de las "British Chemical Standards", pero son aceptables para los estudiantes, en las prácticas de los métodos de análisis. Los resultados de los análisis no figuran en los envases sino en hoja aparte, que puede ser retenida por el profesor. Son recomendadas para la práctica de muchos de los análisis que se describen en la presente obra.

El National Physical Laboratory, of Teddington, Middlesex, Inglaterra, en colaboración con el Iron and Steel Institute, ha preparado las "British-Standardised Steel Samples"; entre las que figuran muestras patrones de aceros, para azufre, fósforo,

carbono, y manganeso y una fundición de hierro, para silicio, fósforo, manganeso y azufre. Es de desear que en el futuro, estas muestras sean más numerosas.

Las muestras patrones son útiles para poner de manifiesto errores sistemáticos, para la valoración de soluciones de reactivos, y para una prueba rápida de la exactitud de un método nuevo de análisis. Una lista de muestras patrones figura en el Apéndice (Secc. *A, 8*).

IV) Empleo de métodos diferentes de análisis.—En algunos casos, la exactitud de un resultado se establece, repitiendo el análisis en una forma totalmente diferente. Así, se puede determinar hierro, primero, gravimétricamente, precipitándolo como óxido férrico hidratado, después de haber eliminado las interferencias y calcinando luego, el precipitado a óxido férrico y luego se lo determina volumétricamente, reduciéndolo al estado ferroso y titulándolo con una solución valorada de un oxidante, como dicromato de potasio o sulfato cérico. Otro ejemplo es la determinación de la concentración de una solución de ácido clorhídrico, por titulación con una solución valorada de una base fuerte, y gravimétricamente, precipitando y pesando cloruro de plata. Si los resultados obtenidos por dos métodos diferentes concuerdan, es muy probable que los valores sean correctos, dentro de errores pequeños.

V) Realización de determinaciones en paralelo.—En esta forma se verifica el resultado de una determinación individual, pero sólo se pone de manifiesto la precisión del análisis. Los resultados obtenidos, para componentes presentes en pequeñas proporciones, no deben diferir entre sí en más de un tres por mil. Si las diferencias son mayores, deben repetirse las determinaciones, hasta que la concordancia sea satisfactoria. Bastan determinaciones por duplicado, o a lo más por triplicado. La concordancia en determinaciones por duplicado o por triplicado, no permite asegurar que el resultado sea correcto; puede cometerse un error sistemático. La concordancia sólo pone de manifiesto que los errores accidentales o las variaciones de los errores sistemáticos en las determinaciones en paralelo son los mismos, o casi los mismos.

I, 77. Cifras significativas y cálculos. — Se denominan *dígitos* los diez primeros números, incluyendo el cero. Una *cifra significativa* es un dígito que denota el valor de una cantidad, en el lugar en que se encuentra en el número. El cero es una cifra significativa, excepto cuando está al principio de un número. Así en las cantidades 1,2680 g y 1,0062 g los ceros son cifras significativas, pero en la cantidad 0,0025 Kg los ceros no son

cifras significativas; sirven tan sólo para ubicar la coma decimal y se pueden omitir eligiendo convenientemente las unidades, por ejemplo: 2,5 g. Los dos primeros números tienen cinco cifras significativas, y 0,0025 solamente dos cifras significativas.

Las cantidades, que se determinan, se deben anotar *reteniendo sólo una cifra insegura*, la última. Así, en la mayoría de los análisis las pesadas se efectúan al décimo de miligramo, por ejemplo: 2,1546 g, es decir que el peso es menor que 2,1547 y mayor que 2,1545 g. Un peso de 2,150 g significa que ha sido determinado con una aproximación del miligramo, y que el peso está más próximo a 2,150 g que a 2,151 g y 2,149 g. Los dígitos de un número que dan el valor de una medición con la aproximación respectiva se denominan *cifras significativas*.

Para efectuar cálculos con números aproximados hay reglas que deben ser perfectamente conocidas y aplicadas por el analista; las más importantes se mencionan a continuación.

1. Retener en un resultado o en un dato, tantas cifras significativas como para tener sólo la última cifra insegura. Así, si se sabe que un volumen se encuentra entre 20,5 ml y 20,7 ml, se debe escribir 20,6 ml, pero no 20,60, pues, así, significaría que el valor exacto se encuentra entre 20,59 ml y 20,61 ml.

Si el peso de un cuerpo, con la aproximación de 0,1 mg es 5,2600 g, no se debe escribir, 5,260 g, ni 5,26 g, pues, significaría que la aproximación es de un miligramo y de un centigramo respectivamente.

2. Al redondear el valor de una cantidad, a un número correcto de cifras significativas, se suma 1 a la última cifra que se retiene, si la cifra siguiente, que se ha suprimido, es 5 o mayor que 5. Así, el promedio de 0,2628, 0,2623 y 0,2626 que da 0,26257 se redondea a 0,2626.

3. En la suma o resta, deben figurar todos los números con la misma aproximación, que es la que tiene el valor de mayor error absoluto. Por esto, la suma.

$$168{,}11 + 7{,}045 + 0{,}6832$$

debe escribirse:

$$168{,}11 + 7{,}05 + 0{,}68 = 175{,}84$$

La suma o diferencia de dos o más cantidades, no puede ser más exacta que la cantidad que tiene el error absoluto mayor.

4. En la multiplicación o división deben figurar los números, con una cifra significativa más que las que tiene el número con menos cifras significativas. El error relativo de un producto o de un cociente es igual a la suma de los errores relativos de los números que en él intervienen.

Así la multiplicación

$$1{,}26 \times 1{,}236 \times 0{,}6834 \times 24{,}8652$$

debe efectuarse con los valores siguientes:

$$1{,}26 \times 1{,}236 \times 0.6834 \times 24{,}87$$

y el resultado se debe dar con tres cifras significativas.

Así:

$$1{,}26 \times 1{,}236 = 1{,}55736$$
$$0{,}6834 \times 24{,}87 = 16{,}995758$$

Tomando estos dos productos parciales con cuatro cifras significativas, se tiene:

$$1{,}557 \times 17{,}00 = 26{,}46900$$

y, reteniendo en el resultado final tres cifras significativas: 26,5

Cuando se deben efectuar un gran número de multiplicaciones y divisiones, se recomienda el empleo de logaritmos. Las tablas de logaritmos de cuatro decimales (Secc. *A, 17)* son suficientemente exactas si se efectúan las interpolaciones requeridas; las tablas de logaritmos de cinco decimales (Secc. *A, 18)* se deben preferir, pues, en ciertos casos no es necesario interpolar. Una regla de cálculo de 25,4 cm de longitud da una aproximación de *ca.* 0,25 % y es muy útil para verificar cálculos. El calculador de Otis King * es aproximadamente cuatro veces más exacto que la regla de cálculo de 25,4 cm de largo y tiene escalas rotatorias de *ca.* 168 cm de longitud; es de tamaño conveniente para poder llevarlo en el bolsillo y es muy útil en un laboratorio analítico.

BIBLIOGRAFÍA SOBRE TEORÍA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

1. SMITH T. B. *Analytical Processes*. Segunda Edición. Arnold, 1940.
2. YOE J. H. *Organic Analytical Reagents*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1941.
3. *Organic Reagents for Metals and for Certain Acid Radicals*. Cuarta Edición. Hopkin and Williams, Ltd., Londres, 1943.
4. *Organic Reagents for Analytical Use*. Novena Edición. British Drug Houses, Ltd., Poole, Dorset, 1946.
5. WELCHER F. J. *Organic Analytical Reagents*. Volúmenes I - IV. Van Nostrand, 1947-48.
6. FLAGG J. F. *Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis*, Interscience, 1948.
7. SMITH *G. F. Cupferron and Neo-Cupferron*. G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1938.
8. DIEHL H. *The Applications of the Dioxines to Analytical Chemistry*. G. Frederick Smith Chemical Co.. 1940.

* Puede adquirirse en Carbic, Ltd., 171, Symore Place, Londres, W. 1, Inglaterra.

9. DIEHL H. *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potencial Control.* G. Frederick Smith Chemical Co., 1948.

10. SAND H. J. S. *Electrochemistry and Electrochemical Analysis.* Volúmenes I - II, Blackie, 1949.

11. WILLARD H. H., MERRITT L. L. and DEAN J. A. *Instrumental Methods of Analysis.* Capítulo XV. Electrolytic Separation of Metals, Van Nostrand: Macmillan, 1958.

12. CLARKE B. L., WOOTEN L. A. and LUKE C. L. *Analysis by Internal Electrolysis. I. Determination of Bismuth and Copper in Lead Alloys Containing Antimony and Tin.* Ind. Eng. Chem., Analytical Edición, 1936, 8, 411.

13. CLARKE B. L. and WOOTEN *L. A. Internal Electrolysis as a Method of Analysis.* Trans. Electrochem. Soc. 1939, *76*, 63.

14. MELLOR J. W. *Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics.* Longmans, Green, 1929.

15. YOE J. H. and CRUMPLER T. B. *Chemical Computations and Errors*, J. Wiley: Chapman and Hall, 1940.

16. WOOD E. C. *The Application of Statistics to Chemical Analysis. Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1947, *44*, 264.

17. FISCHER R. A. *Statistical Methods for Research Workers.* Décima Edición Oliver and Boyd, 1948.

18. WERNIMONT G. *Statistics Applied to Analysis, Analytical Chemistry*, 1949. *21*, 115.

CAPÍTULO II

TÉCNICA DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO INORGÁNICO

II, 1. Balanza, pesas y pesadas. — La *balanza analítica* es uno de los instrumentos de mayor importancia, para el químico analista por lo que se debe conocer su construcción, empleo y cuidado. Los diversos modelos de balanzas se diferencian en detalle de construcción y en su sensibilidad. Para la mayoría de las necesidades del análisis cuantitativo, basta una balanza cuya carga máxima sea de 100-200 g y de 0,1 mg de sensibilidad.

La balanza puede considerarse como una cruz rígida, o palanca *BC*, que tiene un apoyo central y dos brazos de igual longitud; en ambos extremos de la cruz se encuentran las "cuchillas" (prisma triangular) que sustentan los platillos de la balanza, mediante un sistema de suspensión adecuado (Fig. 27). Si se coloca un cuerpo de masa M_1, sobre el platillo izquierdo de la balanza, el fiel *P* se desplazará hacia la derecha. Para restablecer el fiel a su posición inicial, deben ponerse en el platillo de la derecha, cuerpos de masa conocida, denominados "pesas". Cuando se restablece el equilibrio, por el principio de los momentos, es

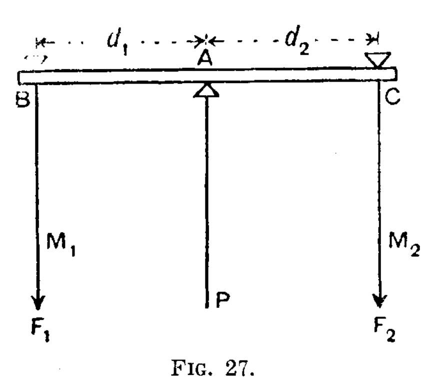


FIG. 27.

$$F_1 \times d_1 = F_2 \times d_2$$

donde F_1 y F_2 son las fuerzas que actúan en las cuchillas de la izquierda y de la derecha, respectivamente, y d_1, d_2, son las dis-

tancias entre cada cuchilla y la central. Como la cruz de la balanza tiene brazos iguales, es:

$$d_1 = d_2$$

por lo que:

$$F_1 = F_2$$

Ahora bien, las fuerzas F_1 y F_2 representan los pesos de los cuerpos que están en los platillos de la izquierda y de la derecha, respectivamente, es decir:

$$F_1 = M_1 g \quad \text{y} \quad F_2 = M_2 g$$

donde M_1 y M_2 son las masas de los cuerpos de la izquierda y de la derecha, respectivamente, y g es la aceleración de la gravedad. En rigor, F_1 y F_2 son los *pesos* que corresponden a los cuerpos puestos sobre los dos platillos. Pero

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{M_1 g}{M_2 g} = \frac{M_1}{M_2}$$

o sea, la relación entre los pesos de los cuerpos de ambos platillos, fuerza con que son atraídos por la gravedad, es igual a la relación entre las masas. En análisis cuantitativo, sólo interesa conocer la cantidad de materia de un cuerpo. es decir, su masa, que es independiente de g. En un mismo lugar los pesos son proporcionales a las masas. En análisis cuantitativo se acostumbra emplear los términos *peso* y *masa* como sinónimos. En rigor, con la balanza analítica se determina la masa y no el peso.

II, 2. Descripción de la balanza analítica clásica. — Las partes esenciales de la balanza clásica se representan esquemáticamente en la Fig. 28. La cruz, que se construye lo más rígida y liviana que sea posible, tiene en su parte media una cuchilla prismática, de ágata o zafiro sintético (corindón) que se apoya, cuando la balanza se encuentra en funcionamiento, sobre una placa plana también de ágata o corindón, unida al soporte central de la balanza. Las dos cuchillas de los extremos son de ágata o de corindón, y se encuentran a igual distancia de la cuchilla central; en cada una de ellas se apoya una suspensión o estribo del que cuelga el platillo; los apoyos son placas planas, de ágata o de corindón, fijadas a los estribos. Un fiel, largo, fijo en el centro de la cruz, cuyo extremo se desplaza delante de la escala, del pie de la columna, indica la deflexión de la cruz con respecto a la horizontal, cuando la balanza está oscilando. La balanza se nivela mediante tornillos y una plomada, suspendida de la columna; en algunas balanzas, hay en lugar de la plomada dos niveles a burbuja *. En la figura, la cruz está divi-

* O un nivel esférico *(N. del T.)*

dida en 100 partes iguales, de manera que se puede equilibrar, fácilmente, para valores menores que 10 mg, moviendo a lo largo de la cruz, una pieza pequeña de alambre de platino o de oro, el *jinetillo*, mediante el gancho del porta jinetillo. Para una

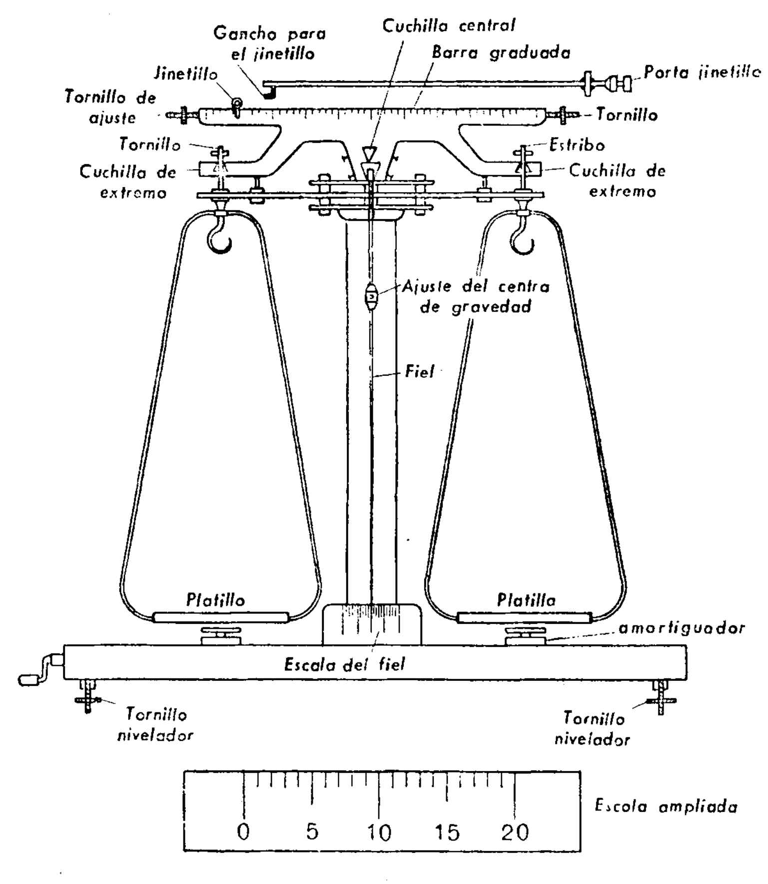


FIG. 28.

cruz graduada como la de la figura, se emplea un jinetillo de 5 mg; en muchas balanzas, sólo está graduado el brazo de la derecha, y, entonces, el jinetillo es de 10 mg. El fiel lleva un pequeño peso para modificar la posición del centro de gravedad de la cruz y, en consecuencia, la sensibilidad de la balanza. Los tornillos de ajuste de los extremos de la cruz se emplean para modificar la posición de equilibrio del fiel, de manera que coincida con el centro de la escala, asegurándose, así, que la cruz se encuentre horizontal cuando la balanza esté sin carga. En

ciertos modelos de balanzas, la sensibilidad y la posición de equilibrio se ajustan mediante un dispositivo constituído por un peso, formado por tuerca y contra tuerca, que se puede desplazar y fijar sobre un tornillo colocado en el centro de la cruz, por detrás de la barra graduada en la que se pone el jinetillo, como se representa esquemáticamente, en la Fig. 29. Naturalmente, estas balanzas no poseen los tornillos de ajuste de los extremos de la cruz y el peso del fiel.

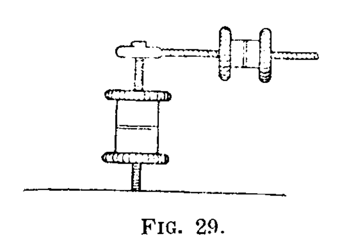


Fig. 29.

Para proteger las cuchillas del desgaste innecesario y de cualquier deterioro, cuando se colocan y retiran las pesas y los cuerpos a pesar, la balanza está equipada con un dispositivo que permite elevar las partes móviles —de manera que las cuchillas queden separadas de los planos de apoyo— mediante un vástago largo colocado en la base de la balanza, en el centro y al frente, como en la figura, en otros casos está en el centro del costado izquierdo de la base. En algunas balanzas, el mecanismo de arresto de la cruz está combinado con el de los platillos, en otras, el arresto se manipula, independientemente, apretando un botón (no representado en la figura).

II, 3. Condiciones de una buena balanza. — Debe satisfacer las siguientes exigencias:

a) Debe ser exacta, es decir, que el peso colocado en un platillo, para restablecer el equilibrio debe ser igual al del cuerpo colocado en el otro.

b) Debe ser fiel: Deben obtenerse los mismos resultados, repitiendo la pesada; esta condición se cumple cuando las cuchillas están paralelas entre sí y, además, funciona bien el mecanismo de arresto.

c) La cruz debe ser rígida, es decir, que no flexione apreciablemente cuando se carga la balanza, pues, de otro modo, se modificaría la distancia entre el centro de gravedad y el punto de apoyo de la cruz, variando la *sensibilidad.*

d) Debe ser estable, es decir, la cruz debe volver a la posición después de haber oscilado.

Esta condición se cumple por correcto ajuste del céntro de gravedad. De no ser estable, al desarrestar la balanza, la cruz cae a uno u otro lado indistintamente, pero luego no oscila.

e) Debe ser suficientemente sensible, es decir, que aún cargada (como por ejemplo con 100 g), debe permitir apreciar fácilmente 0,1 mg.

Se puede definir la *sensibilidad de una balanza*, por la

deflexión angular α (modificación de la posición de equilibrio), que experimenta la cruz, cuando se agrega un peso pequeño a uno de los platillos (sobrecarga). Se puede demostrar que el ángulo α depende del peso agregado p, del largo del brazo de la balanza d, del peso de la cruz P, y de la distancia, h, entre el centro de gravedad y el punto de apoyo de la cruz. La expresión matemática de la sensibilidad está dada por *

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p\,d}{P\,h}$$

Si α es pequeño, se puede tomar tang $\alpha = \alpha$. La deflexión angular de la cruz es igual a la deflexión angular del fiel, que a su vez es directamente proporcional al número de divisiones, leído en la escala, correspondientes a las dos posiciones de equilibrio, de la cruz. Así, resulta, la siguiente definición práctica de sensibilidad: *la sensibilidad de una balanza es el número de divisiones de la escala en que se desplaza el punto de equilibrio, para una sobrecarga de 1 mg.*

Resulta de la expresión anterior, que la sensibilidad de una balanza es tanto mayor cuanto: (I) más largos son los brazos; (II) más liviana la cruz; y (III) menor la distancia entre el punto de apoyo (cuchilla central) y el centro de gravedad de la cruz.

Las condiciones de una mayor sensibilidad no se pueden satisfacer simultáneamente. Así, la condición de brazos largos no es compatible con la de cruz liviana. El largo de los brazos, está también, limitado, porque el período de oscilación no debe ser excesivo, y éste es, tanto mayor, cuanto mayor es la longitud de los brazos. Es también importante que la cruz de la balanza sea rígida, para que el centro de gravedad y, en consecuencia, la sensibilidad, no varíen apreciablemente con la carga. El centro de gravedad está siempre por debajo del punto de apoyo (cuchilla central, pues de lo contrario, la balanza no sería *estable*. Se puede modificar la sensibilidad corriendo el pequeño peso que lleva el fiel, o bien, en otras balanzas, desplazando el peso que lleva el tornillo colocado sobre el centro de la cruz, con lo que se modifica la posición del centro de gravedad. En general, una balanza que da una deflexión de 3 ó 4 divisiones de la escala, por miligramo de sobrecarga, es satisfactoria para macro análisis cuantitativo.

f) El período de oscilación debe ser corto. — Esta es una condición necesaria para que las pesadas se puedan efectuar rápidamente. Por esta razón, en la práctica analítica, se emplean las balanzas de "brazos cortos", que tienen un período de osci-

* Para su deducción, ver H. A. Fales y F. Kenny, *Inorganic Quantitative Analysis*, pág. 90. Ed. Appleton-Century. (1939)

lación de 5-10 segundos. Las balanzas de "brazos largos", aunque son más sensibles, tienen un período de oscilación largo (de unos 15 segundos que hace tediosa la pesada.

Sensibilidad y carga máxima de una balanza. — En una balanza analítica del tipo clásico, la sensibilidad con carga máxima debe ser, mayor que el 40 % de la sensibilidad de la balanza sin carga (Secc. *II, 6 a*), y Fig. 30 (pág. 219).

II, 4. Pesas. — Para determinar la masa de un cuerpo, mediante una balanza de brazos iguales, se necesitan una serie de cuerpos de masa conocida denominados *pesas*. En el sistema métrico internacional de pesas y medidas, el patrón de masa es el *kilogramo patrón,* cuerpo de una aleación de platino-iridio, hecho en 1887, y que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas, París. Es, muy aproximadamente la masa de 1000 cm^3 de agua a la temperatura de su densidad máxima (4° C).

En diversos países existen, bajo custodia, réplicas auténticas del kilogramo patrón dadas por instituciones responsables *; estas réplicas se usan para la calibración de patrones secundarios, que se emplean en el contraste de pesas. La unidad de masa que se emplea en trabajos de laboratorio, es el *gramo,* que es la milésima parte de la masa del kilogramo patrón. Los múltiplos y sub múltiplos de las unidades en el sistema métrico decimal, se caracterizan por los siguientes prefijos:

Kilo = mil veces ó 1000	*micro*	= una millonésima parte ó 0,000001
Hecto = cien veces ó 100	*mili*	= una milésima parte ó 0,001
	centi	= una centésima parte ó 0,01
Deca = diez veces ó 10	*deci*	= una décima parte ó 0,1

Frecuentemente se emplean pesas de: gramo (g), decigramo (dg), centigramo (cg) y miligramo (mg).

El juego de pesas para balanza analítica está formado corrientemente por las siguientes pesas, ** de gramos: 100, 50, 20, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1, (ó 5, 2, 2, 1) de miligramos: 500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 5, 2, 2, 1.

Las pesas fraccionarias de 500 mg y menores son de chapa de platino, oro, aluminio o tantalio; usualmente son de forma

* El National Physical Laboratory (N. P. L.) en Gran Bretaña, el Bureau of Standards en Estados Unidos de Norte América. [En la República Argentina, Ministerio de Comercio - Dirección de Lealtad Comercial - División de Pesas y Medidas. *(N. del T.)*

** Hay juegos de pesas formados por pesas de gramos: 100, 50, 30, 20, 10, 5, 3, 2, 1, y de miligramos: 500, 300, 200, 100, 50, 30, 20, 10, 5, 3, 2, 1. Tienen la ventaja de que no hay pesas repetidas y, además, al efectuar las pesadas, requieren un menor número de movimiento de pesas.

Las pesas menores que 10 mg no se emplean, en general, y por eso no son indispensables. Además, la caja de pesas suele traer dos "jinetillos" de alambre de platino, oro o aluminio, de 5 ó 10 mg de peso, para usar el que corresponda en la barra graduada de la cruz de la balanza.

Las pesas de 1 g y mayores, son de latón, pulidas, algunas veces doradas o platinadas, para evitar la corrosión. Recientemente han comenzado a fabricarse pesas de acero inoxidable. *(N. del T.)*

cuadrada *, con una esquina doblada hacia arriba para facilitar su manipuleo. En cada pesa figura su masa nominal, indicada por el número de gramos, fracciones de gramos o miligramos. Las piezas que se encuentran por duplicado o por triplicado, se las diferencia por uno o dos asteriscos que tienen marcados. Para tomar las pesas se deben emplear pinzas, frecuentemente con puntas de marfil o de otro material similar; nunca se deben tocar las pesas con los dedos ni con pinzas con puntas de metal.

Todas las pesas deben ser calibradas (Secc. *II, 8)*. Sus valores pueden variar con el transcurso del tiempo, y se aconseja recalibrar o contrastar las pesas por lo menos, una vez por año.

II, 5. Cuidado y empleo de la balanza. — *1)* La balanza se debe colocar sobre una base firme, aislada lo mejor posible de vibraciones. La base más conveniente es de hormigón o de lava volcánica apoyada sobre pilares de mampostería, con buenos cimientos que penetren bastante en el suelo o, si esto último no es practicable, se toma como fundación de los pilares el contrapiso de hormigón. También se puede colocar la balanza sobre una mesa rígida y pesada, protegida cuando sea necesario, con un medio absorbedor de vibraciones: una plancha de corcho o una lámina de goma colocada sobre la mesa. Hay mesas para balanzas con dispositivos para absorber vibraciones. La balanza debe estar en una habitación separada del laboratorio, para evitar que pueda ser atacada por gases y vapores corrosivos, ubicada en forma tal que no haya diferente temperatura entre ambos brazos, como ocurriría si estuviese con un costado próximo a una ventana, cerca de un radiador de calefacción, expuesta a los rayos solares, o sometida a corrientes de aire.

La balanza debe estar nivelada. Este ajuste se efectúa mediante los tornillos para nivelar.

2) Cuando la balanza no está en funcionamiento, la cruz y los soportes de los platillos se deben subir para proteger las cuchillas y los planos de apoyo de ágata. Las puertas de la balanza deben permanecer cerradas, abriéndolas sólo, para introducir o retirar pesas o cuerpos.

3) Al desarrestar la balanza, la cruz y los platillos deben hacerse descender con mucho cuidado. Para que oscile, si no llegara a oscilar, al desarrestarla se debe abanicar un platillo, suavemente, con la mano, o bien, se gira con cuidado la perilla del arresto. Nunca debe hacerse oscilar la cruz, tocando el platillo

* En algunos juegos, las pesas de 500 y 50 mg son hexagonales, las de 200 y 20 son cuadradas y las de 100 y 10 mg, triangulares, para facilitar su reconocimiento. También, en las cajas que tienen el juego de 500, 300, 200, 100, 50, 30, 20 y 10 mg, las de 500 y 50 son pentagonales, las de 300 y 30 son triangulares y las de 200, 20 y 10 son cuadradas y fáciles de distinguir por su tamaño. *(N. del T.)*

con las pinzas o con otro objeto, ni tampoco, bajándola bruscamente.

4) Los objetos se dejan cierto tiempo para que adquieran la temperatura ambiente antes de efectuar la pesada, pues las corrientes de aire producidas por convección dentro de la caja de la balanza pueden provocar serios errores. Si el objeto ha sido calentado, se debe esperar antes de introducirlo en la caja de la balanza el tiempo suficiente para que se enfríe; este tiempo varía con el tamaño, etc., del objeto; pero, como regla general, son suficientes 30-40 minutos.

5) Las pesas y el objeto a pesar se deben colocar, siempre, en el centro de los platillos.

6) Cuando se ponen o retiran pesas u objetos de los platillos, los arrestos de la cruz y los soportes de los platillos deben subirse para evitar que las cuchillas se deterioren. Cuando se deba emplear el jinetillo, para la pesada, la caja de la balanza debe estar cerrada.

7) No se deben colocar, directamente, sobre los platillos, drogas u objetos que puedan deteriorarlos. Las sustancias se deben pesar en recipientes convenientes: vidrios de reloj, pequeños vasos de precipitados, pesafiltros o crisoles. Los líquidos o sólidos volátiles o higroscópicos se deben pesar en recipientes de cierre hermético, como ser, pesafiltros con tapa esmerilada.

8) No se debe sobrecargar la balanza (ver Secc. *II, 3* d).

9) Las pesas se deben tomar únicamente, con las pinzas de la caja de pesas.

10) Cuando se ha terminado de pesar no debe quedar nada sobre los platillos. Si ha caído, accidentalmente, alguna sustancia sobre los platillos o sobre el piso de la caja, se debe limpiar de inmediato. Los platillos deben cepillarse, suavemente, con cierta frecuencia, con un pincel de pelo de camello para sacar el polvo que se hubiere acumulado.

11) Si la balanza requiere algún ajuste o reparación, debe efectuarlo una persona idónea.

II, 6. Métodos de pesada. — Las pesadas pueden efectuarse, empleando la balanza analítica clásica, por los siguientes métodos:

a) Pesada directa.

b) Método de Gauss o de doble pesada.

c) Método de Borda o de sustitución.

De estos métodos, el *a)*, en sus diversas modificaciones, es el más empleado en análisis cuantitativo. Por eso se lo tratará con cierto detalle.

a) Pesada directa. — Se coloca el objeto en el platillo de la izquierda y se agregan pesas en el platillo de la derecha, hasta

restablecer el equilibrio. Las modificaciones de este método sólo difieren en la forma de determinar la posición de equilibrio de la cruz.

I) *Pesada por desplazamiento del punto de equilibrio y sensibilidad.* — Lo primero que se debe hacer, en cualquier método de pesada, es determinar la posición de equilibrio de la cruz con la balanza sin carga. La posición de la cruz es, naturalmente, indicada por la posición del fiel en la escala. Se denomina *punto cero* a la posición de equilibrio cuando la balanza está sin carga, y punto de equilibrio en carga, cuando está cargada.

Determinación del punto cero. — Se debe comprobar, mediante el nivel o la plomada; que la balanza esté nivelada; si fuera necesario, se la nivela con los tornillos de la base de la balanza. Debe observarse, también, si las suspensiones (estribos) están en posición correcta con respecto a las cuchillas y, además, si los platillos están libres de polvo (para eliminar el polvo se los puede limpiar con un pincel de pelo de camello). El jinetillo debe estar en la graduación cero al determinar el punto cero de la balanza o posición de equilibrio sin carga.

Cuando el cero de la graduación se encuentra en el extremo izquierdo de la cruz, el jinetillo pesa 5 mg; si la graduación cero está en la mitad de la cruz y esta tiene graduaciones simétricas a la derecha e izquierda, el jinetillo pesa 10 mg.

Los arrestos de la cruz y de los platillos, deben bajarse con mucho cuidado y hacer oscilar la cruz, abanicando suavemente un platillo con la mano o, más usualmente, manipulando cuidadosamente la perilla de arresto. Las puertas de la caja deben estar cerradas.

Las graduaciones de la escala se deben numerar en la forma indicada en la Fig. 28, o sea, de cero a veinte. Conviene que la oscilación sea de cinco a seis divisiones a cada lado del centro de la escala, es decir, de la graduación 10. Se deja que la cruz efectúe dos o tres oscilaciones y, luego, se leen, con una aproximación de una décima de división, las posiciones extremas que alcanza el fiel. Se toma un número impar de lecturas, usualmente tres, hacia la izquierda y un número par, usualmente dos, hacia la derecha. Para evitar errores de paralaje, la escala debe mirarse perpendicularmente.

Las dos series de lecturas se promedian por separado y se halla el promedio de ambos. El valor así obtenido es el *punto cero* *. Se comprende mejor este método con un ejemplo. Cinco lecturas sucesivas de las posiciones del fiel son:

---

* Para el fundamento matemático de este método ver H. A. FALES y F. HENNY, *Inorganic Quantitative Analysis*, pág. 88 y 676 (1939). Debe tenerse presente que la cruz oscila sobre la cuchilla como un péndulo compuesto y que las oscilaciones son amortiguadas, o sea, cada vez de menor amplitud, por la fricción entre las cuchillas y los planos de apoyo y, además, por la resistencia del aire.

	Izquierda		*Derecha*
(I)	6,0	(I)	15,2
(II)	5,7	(II)	14,9
(III)	5,3		
Promedio (parcial izquierdo)	5,7	Promedio (parcial derecho)	15,1

$$\text{Promedio final} = \frac{5{,}7 + 15{,}1}{2} = 10{,}4 = \textit{punto cero}$$

Con cierta práctica, se puede determinar con suficiente aproximación el punto cero con tres lecturas sucesivas de las posiciones extremas, en lugar de cinco. Si el punto cero no se encuentra entre 9 y 11, o sea, si está desplazado en más de una división de la línea media de la escala, se debe equilibrar la balanza mediante los tornillos o pesos que, para este objeto, tiene la cruz.

A continuación se determina la sensibilidad de la balanza.

Determinación de la sensibilidad de la balanza. — La sensibilidad de una balanza depende entre otras variables de la distancia entre el centro de gravedad y el punto de apoyo de la cruz (Secc. *II, 3*). Como la cruz no es absolutamente rígida, esta distancia y, en consecuencia, la sensibilidad, varía con la carga. La sensibilidad aumenta o disminuye, al aumentar la carga, según sea la posición de la cuchilla central con respecto a las cuchillas de los extremos. La sensibilidad se define arbitrariamente, como el número de divisiones de la escala en que se desplaza la posición de equilibrio para una sobrecarga de 1 mg.*

Se arrestan los platillos y la cruz, y se coloca sobre la cruz, el jinetillo, en 1 mg. Se hace oscilar la cruz, y se determina la nueva posición de equilibrio, ** como se describió anteriormente. Así, si el punto cero es 10,4 y la nueva posición de equilibrio para una sobrecarga de 1 mg es de 6,3, entonces la sensibilidad para carga cero, es de 4,1 div./mg y el factor de sensibilidad, o sea la sobrecarga que corresponde a una división de la escala, es: 0,0010/4,1 = 0,00024 g/div. = 0,24 mg/div. Para determinar la sensibilidad a 10 g de carga, se colocan 10 g en cada uno de los platillos y se determina la posición de equilibrio; se desplaza el jinetillo a la graduación correspondiente a 1 mg y se determina la nueva posición de equilibrio. El desplazamiento de la posición de equilibrio, con y sin sobrecarga, da directamente la sensibilidad para 10 g de carga. Se efectúan determi-

* En la práctica es preferible expresar la sensibilidad, por el *factor de sensibilidad*, que es el peso necesario para que la posición de equilibrio se desplace una unidad de la escala. Es decir, que el factor sensibilidad es igual a la inversa de la sensibilidad.

** Conviene colocar el jinetillo en la posición correspondiente a 1 mg y luego a -1 mg (a la izquierda del cero, en este caso) y luego dividir por dos la diferencia entre ambas posiciones de equilibrio. Para balanzas de menor sensibilidad debe emplearse una sobrecarga mayor, por ejemplo de 2 mg. *(N. del T.)*

naciones similares, con cargas de 20, 30, 40 ... y 100 g, en cada platillo. Los resultados obtenidos se pueden representar gráficamente como en la Fig. 30. Con esta curva se puede conocer la sensibilidad para cualquier carga. Se puede, preparar también, una tabla con la sensibilidad y el factor de sensibilidad, en mg por división de la escala para las distintas cargas. La gráfica o la tabla debe colocarse, en un lugar visible, en la caja de la balanza.

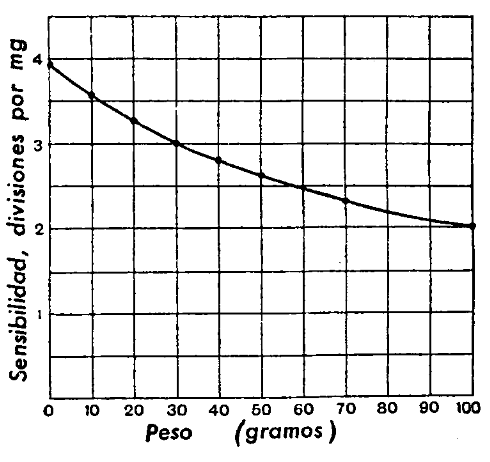


FIG. 30. — Carga en gramos (en cada platillo). Curva de sensibilidad de la balanza.

Pesada por el método de oscilaciones. — Determinada la posición cero y la sensibilidad a distintas cargas, se puede efectuar la pesada. El cuerpo se coloca en el platillo de la izquierda, y las pesas en el platillo de la derecha. Se deben arrestar la cruz y los platillos antes de colocar el cuerpo o las pesas. Se toma una pesa, que se estime algo más pesada que el cuerpo a pesar, y se coloca en el platillo de la derecha. Se baja la cruz lo suficiente como para observar hacia donde se desplaza el fiel y entonces se sube nuevamente la cruz. Si la pesa es más pesada que el cuerpo, se retira y se sustituye por la pesa próxima más liviana. Si esta última es más liviana, se deja en el platillo y se agrega la pesa inmediata, más liviana. Se repite esta operación, en forma sistemática, hasta que se obtenga el peso al gramo, por defecto. Las pesas fraccionarias, menores que el gramo, se agregan, en forma similar, en orden decreciente hasta obtener el peso, al centígramo (10 mg), por defecto. Con estas pesas, particularmente en las etapas finales de la pesada, es necesario, bajar totalmente la cruz y los platillos para llegar a establecer si pesan más las pesas o el cuerpo.

Finalmente, se efectúa la pesada al décimo de miligramo, mediante el jinetillo, con la caja de la balanza cerrada. Para una pesada muy exacta, se llega, con el jinetillo, al miligramo, y las décimas (o centésimas) de miligramo, se calculan con la diferencia entre el punto cero y el nuevo punto de equilibrio, conociéndose, naturalmente, la sensibilidad que corresponde a la carga. Un ejemplo aclarará el método de cálculo.

Se ha hallado que, un cuerpo pesa entre 12,673 y 12.674 g. Se coloca el jinetillo en la división 3 mg y se determina la nueva posición de equilibrio por el método de las oscilaciones, obteniéndose 12,4. El punto cero es 10,4. La sensibilidad de la balanza, de acuerdo con la gráfica *sensibilidad-carga* es 3,8 divisiones por miligramo. El peso es entonces:

$$12{,}673 + (12{,}4 - 10{,}4) \times 0{,}001 \div 3{,}8 = 12{,}673 + 0{,}00053 =$$
$$= 12{,}67353 \text{ g}$$

o sea: 12,6735 g, con aproximación al 0,1 mg *.

II) *Pesada por el método de las oscilaciones cortas.* — Para el trabajo analítico corriente, se pueden efectuar pesadas al 0,1 mg, por el método de las oscilaciones cortas. Si las oscilaciones son relativamente cortas, no se aprecia el amortiguamiento en dos oscilaciones sucesivas. Se determina el punto cero, o la nueva posición de equilibrio, promediando las lecturas de las posiciones extremas del fiel en dos oscilaciones sucesivas, tomando como cero de la escala, su graduación media. Las oscilaciones pueden ser desde 4 divisiones de la escala, hasta lo más pequeñas que se puedan apreciar con seguridad; oscilaciones de 1 ó 2 divisiones a ambos lados de la posición de equilibrio, son usualmente satisfactorias. Así, por ejemplo, en dos oscilaciones sucesivas, se tienen + 2,2 y – 2,0; el centro de la escala se toma, en este caso, como punto de referencia y los valores de la derecha son positivos y los de la izquierda negativos. El punto cero es:

$$+ \frac{(2{,}2 - 2{,}0)}{2} = + 0{,}1.$$

Este método de pesada es recomendable para todo trabajo de rutina; pero no para la calibración o contraste de pesas (ver Secc. *II, 8*). **

III) *Pesada de muestras o de reactivos.* — Los dos métodos de pesada directa que se acaban de ver se emplean para la pesada de muestras o de reactivos. Muchas drogas se pesan por *diferencia*, para evitar exponerlas a la atmósfera, pues la sustancia seca puede absorber cantidades variables de humedad. Si la muestra o reactivo se ha secado en estufa, se lo coloca en un pesafiltro, mientras se enfría y, se pone el pesafiltro dentro de un desecador cargado con un desecante conveniente, hasta el momento de efectuar la pesada. El modelo más conveniente de

---

* Resulta más conveniente el empleo del factor de sensibilidad; así, si la sensibilidad es 3.8 div./mg, a 1 división le corresponde 1/3.8 mg = 0,26 mg, es decir, que el factor de sensibilidad es 0,26 mg/div. El peso se calcula entonces 12,673 + (12,4 — 10,4) × 0,00026 = = 12,673 + 0.00052 = 12,67352 g, o sea, 12,6735 g, con una aproximación al 0,1 mg *(N. del T.)*.

** Este método se puede emplear, también, numerando la escala en la forma ya indicada, es decir, de 0 a 20, con la graduación 10 en el medio de la escala. *(N. del T.)*

pesafiltro, es el que tiene una tapa esmerilada que cubre por fuera la boca del recipiente (Fig. 31, *a*).

Los pesafiltros con tapones esmerilados, que se introducen en la boca del recipiente, no son recomendables para pesar polvos, pues se corre el riesgo de que queden adheridas pequeñas partículas en la superficie esmerilada y que cuando se introduce

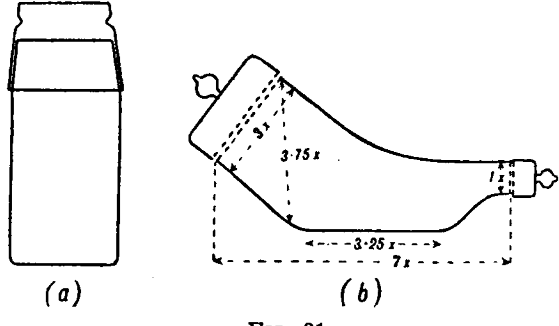


FIG. 31.

el tapón, al apretarlo, puede producirse rayaduras, o bien, expulsar partículas del recipiente, lo que ocasionaría pérdidas. En la Fig. 31 *b*, se muestra un *pesafiltro "duplex"* dándose además sus dimensiones relativas. Está provisto de tapas esmeriladas y las bocas del recipiente están esmeriladas en la parte externa; tiene muchas ventajas, entre otras, la base achatada que le da una gran estabilidad, la boca ancha, que permite introducir y retirar con facilidad sustancias sólidas, la boca angosta, que permite pasar fácilmente sustancias sólidas o líquidas a recipientes de cuello angosto, y, finalmente, su forma, con ángulos suaves, facilita la limpieza, pues se puede llegar directamente con pincel o con un chorro de líquido a cualquier parte de su interior.

Para pesar por diferencia, se pesa el pesafiltro con tapón de vidrio, (Fig. 31 *a*) que contiene la sustancia a pesar. Se pasa una cantidad aproximadamente igual a la que se desea pesar, a un recipiente apropiado (vaso de precipitados, frasco de Erlenmeyer, etc.) sacudiendo en forma adecuada el pesafiltro, y se vuelve a pesar. Si se desea, la sustancia se puede sacar con una pequeña espátula limpia (de preferencia de platino) que se deja en el pesafiltro. Cuando la muestra se saca con una espátula, cuchara o pala pequeña y limpia, como no se la pesa, es de gran importancia que *todo* lo que se saque del pesafiltro sea pasado *cuantitativamente* al recipiente. La espátula o cuchara, entonces, se debe cepillar cuidadosamente con un pequeño pincel de pelo de camello.

Al tomar las pesas de la caja, y depositarlas en el platillo de la balanza, es preferible colocar las pesas de gramo en el centro del platillo, las pesas de decigramo a un lado (izquierdo) y las de centigramo al otro (derecho). Así se evitan errores al anotar las pesadas, leyendo el valor de las pesas que se encuentran en el platillo, confirmándolo con el que corresponde a los lugares que quedan vacíos en la caja de pesas. Como una verificación final, se vuelve a tomar el valor al volver a colocar las pesas en la caja. Todas las pesadas, se deben anotar con tinta, en la libreta, en el momento de efectuarlas; nunca se deben emplear hojas sueltas de papel, que se pierden fácilmente.

Si la muestra no se altera al exponerla al aire, se la pesa en un vidrio de reloj. Se pesa (tara) un vidrio de reloj seco y limpio, se agregan porciones de la muestra, preferentemente, en polvo, mediante una espátula o cuchara, hasta alcanzar aproximadamente el peso deseado; se pesa, entonces, el vidrio de reloj con la sustancia. Conviene tener como contrapeso otro vidrio de reloj, para efectuar estas pesadas, es decir, tener un par de vidrios de reloj, cuyos pesos sean casi iguales, y que para equilibrarlos, sólo sea necesario, el empleo del jinetillo. Se coloca un vidrio de reloj en cada platillo, y en el de la derecha las pesas que correspondan y se va agregando, entonces, la sustancia a pesar, con una espátula u otro instrumento similar, en el vidrio de reloj del platillo de la izquierda.

Los líquidos deben tenerse en recipientes cerrados. El método más conveniente consiste en pesar el recipiente vacío, con su tapón; introducir una cantidad aproximada del líquido, con una pipeta graduada o un tubo de vidrio, y volver a pesar el recipiente con su contenido. Se pasa * *cuantitativamente,* el contenido del recipiente en que se efectuó la pesada, al recipiente en que se han de efectuar las operaciones analíticas lavando convenientemente.

Algunas veces los precipitados calcinados son higroscópicos o se combinan con dióxido de carbono del aire; en tales casos la pesada se debe efectuar lo más rápidamente posible. Estos precipitados se calcinan a constancia de peso, así, se conoce el peso aproximado por una calcinación previa. En la pesada final es quizá preferible llegar, con el jinetillo, a una aproximación del miligramo y luego determinar las décimas de miligramo por el método de las oscilaciones.

Cuando se efectúa una pesada por diferencia, el recipiente se debe pesar siempre, lleno con el mismo gas. Así, en la determinación de carbono, por combustión en oxígeno y absorción del dióxido de carbono resultante, en un tubo en U, cargado por

* A veces se emplean pequeños tubos o botellitas para efectuar la pesada y luego se los pasa, con su contenido, al recipiente en que se han de efectuar las operaciones analíticas. *(N. del T.)*

ejemplo con cal sodada (Secc. *IV, 76* y 196 A), es importante pesar el tubo de absorción lleno con aire, antes y después de la absorción. Para tener una idea del error que se comete, al no efectuar ambas pesadas en las mismas condiciones sea, por ejemplo, un tubo en U de 50 ml de capacidad. Un litro de aire, a 20° C y 750 mm de mercurio, de presión, pesa aproximadamente 1,20 g y 1 litro de oxígeno, en las mismas condiciones, pesa 1,33 g. La diferencia de peso al sustituir aire por oxígeno, será:

$$(1{,}33 - 1{,}20) \times 50/1000 = 0{,}0065 \text{ g}$$

Como el peso del dióxido de carbono absorbido, es usualmente del orden de 0,1 g, al no pesar las dos veces el recipiente lleno con el mismo gas, se comete un error de aproximadamente 6,5 %.

Preparación de soluciones. — Una operación corriente en el análisis cuantitativo es la preparación de soluciones de concentración conocida de muestras o de reactivos. Para ello, se emplea una cantidad pesada del reactivo o de la muestra, en un líquido, generalmente agua destilada o agua destilada con un cierto reactivo y se diluye a un volumen determinado, llevando a volumen y homogeneizando en un matraz aforado. La técnica es la siguiente: Se coloca en el cuello del matraz aforado, un embudo de vástago corto. Se pasa la sustancia del pesafiltro al embudo, con especial cuidado, para evitar pérdidas. Se vuelve a pesar el pesafiltro y se hace pasar al matraz aforado, la sustancia que está en el embudo, mediante un chorro de líquido. Se lava perfectamente el embudo, tanto en la parte interna como el exterior del vástago y se lo retira del matraz; se disuelve la sustancia en el matraz, si es necesario, se facilita la disolución sacudiendo o agitando el líquido y luego, *se lleva a volumen*, agregando más líquido, *enrasando* cuidadosamente mediante el empleo de una pipeta; en esta forma se obtiene un volumen conocido de solución. Si se ha empleado un vidrio de reloj para pesar la sustancia, se pasa en su mayor parte al embudo y el resto que queda en el vidrio de reloj, se lo pasa mediante un chorro de piseta y se continúa, luego, en la forma indicada.

b) Método de Gauss o de doble pesada. — Con este método se eliminan los errores debidos a diferencias en la longitud de los brazos de la balanza. Sean, la longitud de los brazos de la balanza, d_1 y d_2 (Fig. 27) y M_v la masa del cuerpo que se desea pesar. Si el cuarpo se coloca en el platillo de la izquierda, y se equilibra la balanza con pesas Pd, en el platillo de la derecha, se tiene por el principio de los momentos:

$$M_v \times d_1 = Pd \times d_2 \qquad (1)$$

Si el cuerpo se coloca en el platillo de la derecha y se equili-

bra la balanza con pesas *Pi*, en el platillo de la izquierda, entonces, se tiene:

$$M_v \times d_2 = Pi \times d_1 \qquad (2)$$

Multiplicando las expresiones (1) y (2), y dividiendo por el factor común $d_1 \times d_2$, se tiene:

$$M_v^2 = Pd\,Pi$$

de donde

$$M_v = \sqrt{Pd\,Pi} \qquad (3)$$

la masa del cuerpo M_v es igual a la raíz cuadrada del producto de las dos pesadas. Como d_1 y d_2 son casi iguales es suficientemente exacto:

$$M_v = \frac{Pd + Pi}{2} \qquad (3')$$

la masa verdadera M_v es igual a la media aritmética de los pesos aparentes * obtenidos en ambos platillos.

c) Método de Borda o de pesada por sustitución. — Es otro método para determinar la masa verdadera de un cuerpo; es independiente de la desigualdad de la longitud de los brazos de la balanza. Se coloca el cuerpo en el platillo de la derecha y se restablece el equilibrio o se *tara* mediante un contrapeso que puede ser un juego duplicado de pesas, municiones de plomo, arena, etc. Se determina la nueva posición de equilibrio. Se retira el cuerpo y se restablece el equilibrio, mediante las pesas. La masa del cuerpo es, así, igual a la masa de las pesas del platillo de la derecha. El método de sustitución es útil para pesar objetos grandes; se emplea, también, para calibrar pesas; pero es menos preciso que el método de Gauss. **

II, 7. Errores en las pesadas. — Las principales causas de error son:

1. Modificaciones en las condiciones en que se encuentra el recipiente y/o la sustancia, entre pesadas sucesivas.

2. Desigualdad de la longitud de los brazos de la balanza.

3. Empuje diferente del aire sobre el cuerpo y las pesas.

4. Inexactitud en las pesas.

La primera causa de error se debe a la variación de peso del recipiente que contiene la sustancia: *a)* por aumento o disminución de la humedad absorbida; *b)* por electrización de la superficie, debida al frotamiento, y *c)* por diferencia de temperatura entre la caja de la balanza y el cuerpo a pesar. Estos

---

* En realidad, para obtener el peso verdadero, debe efectuarse, además, la reducción de pesada al vacío (Secc. *II, 7*), pues tanto con el método de Gauss como con el de Borda, sólo se corrigen los errores que, por pesada directa, se cometen por diferencia en la longitud de los brazos *(N. del T.)*

** La balanza Mettler (Secc. *II*, 9-E) aplica automáticamente este método de pesada *(N. del T.)*

errores pueden eliminarse, en su mayor parte, frotando suavemente el recipiente con un paño de hilo, y dejándolo estar por lo menos 30 minutos en el cuarto de balanza, antes de pesarlo. La electrización, *que ocasione un error comparativamente grande particularmente si la atmósfera y el paño están secos,* se disipa lentamente con sólo dejarlo estar; pero es preferible elimiminarla colocando un trozo de pechblenda o de otro material radioactivo, en la caja de balanza, para ionizar el aire. Es preferible usar, como tara otro recipiente de dimensiones similares. Las sustancias higroscópicas, eflorescentes y/o volátiles se deben pesar en recipientes herméticamente cerrados. Las sustancias calentadas en estufas o que se han calcinado en un crisol, se deben dejar enfriar en un desecador. No se puede especificar con exactitud, el tiempo que se debe dejar en el desecador, pues, depende de la temperatura y tamaño del crisol como, también, de la naturaleza del material. El material de platino requiere menos tiempo que los de porcelana, vidrio o sílice. Como regla general, los crisoles de platino se deben dejar en el desecador durante 25 minutos y los de otros materiales durante 35-40 minutos antes de pesarlos.

El empleo de desecantes o de absorbentes de dióxido de carbono en la caja de la balanza es, generalmente, de poco valor.

Estos desecantes o absorbentes protegen poco durante la pesada, pues, la superficie expuesta del absorbente es pequeña, por lo que no puede depurar rápidamente el aire que se introduce, cuando se abre la caja de la balanza. Si deben emplearse absorbentes, son convenientes la cal sodada, la cal viva y el cloruro de calcio fundido.

El error por diferencia de longitud de los brazos de la balanza se puede corregir por el método de Gauss, de doble pesada (Secc. *II, 6, b)* o por el método de Borda de sustitución (Secc. *II, 6 c)*. En una balanza analítica, por lo general los brazos no difieren, en longitud, en más de 1 parte en 50.000, de manera que el error que se comete por el método de pesada directa, no es de importancia. En el trabajo de rutina en análisis cuantitativo, cuando la muestra y los precipitados calcinados o secados, se pesan en la misma balanza, y en el mismo platillo, no son imprescindibles las pesadas absolutas, pues lo que interesa es sólo la relación entre las pesadas. Tanto la pesada de la muestra, como las de los precipitados, están afectadas por los mismos pequeños errores relativos, debidos a la diferencia de la longitud de brazos, por lo que, la relación entre las pesadas no es afectada. Por esta causa sólo cuando se requieren pesadas absolutas, como en la calibración de pesas o de material volumétrico, para efectuar la pesada se debe emplear el método de Gauss o el de Borda.

Empuje del aire. Reducción de pesadas al vacío. — Cuando un cuerpo se sumerge en un flúido, recibe un empuje igual al peso del flúido que desplaza. Si el cuerpo y las pesas tienen la misma densidad y, en consecuencia, el mismo volumen, no se comete ningún error por esta causa, pero, corrientemente, la densidad del objeto no es igual a la de las pesas: en consecuencia, los volúmenes desplazados son distintos. Si la sustancia tiene menor densidad que las pesas de latón, como generalmente ocurre, el cuerpo desplaza un volumen de aire mayor que las pesas, y por esto la pesada en el aire es menor que en el vacío. Por el contrario, si el cuerpo es de mayor densidad (por ejemplo, un metal noble), el peso en el vacío es menor que en el aire.

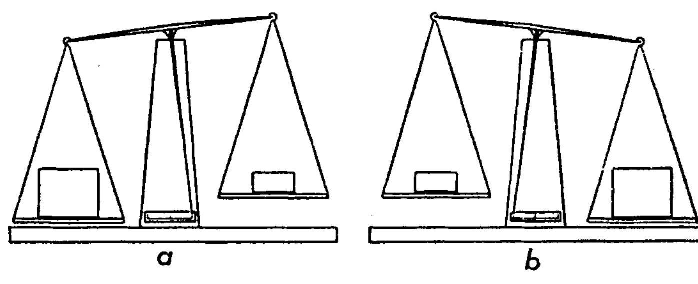


FIG. 32.

La influencia de los volúmenes relativos (o bien de las densidades) del cuerpo y de las pesas se muestra esquemáticamente en la Fig. 32.

Se pueden presentar tres casos:

a) El cuerpo tiene menor densidad y, en consecuencia, mayor volumen que las pesas. Si el cuerpo y las pesas están *exactamente equilibrados en la balanza, en el aire,* y se extrae el aire de la caja de la balanza, el cuerpo resulta más pesado: el platillo de la izquierda desciende, pues el empuje del aire ya no actúa, y se deben agregar pesas al platillo de la derecha para restablecer el equilibrio de la balanza. El peso verdadero (peso *en el vacío)* es, pues, mayor que el peso aparente (peso en el aire).

b) La densidad del cuerpo es mayor que la de las pesas. En este caso el peso en el vacío es menor que el peso en el aire.

c) Si el cuerpo y las pesas tienen la misma densidad y, en consecuencia, ocupan igual volumen, al sacar el aire (hacer el vacío) de la caja de balanza, no se altera el equilibrio y el peso en el aire es el mismo que *en el vacío.*

Se verá, ahora, el error que se comete al efectuar la pesada al aire sin la reducción al vacío. Sea, el peso de un litro de agua,

pesado primero en el vacío, y después en el aire. Se supone que el recipiente que contiene el agua se tara exactamnte con otro recipiente similar, que la temperatura del aire sea 20° C y la presión atmosférica 760 mm de mercurio. El peso de 1 litro de agua *en el vacío*, a 20° C y 760 mm es 998,23 g. En el aire pesa menos. Se puede calcular fácilmente la diferencia entre la pesada en el vacío y en el aire. El peso del litro de aire, desplazado por el agua, es 1,20 g. La densidad de las pesas de latón es 8,4, por lo que desplazan 998,23/8,4 = 116,9 ml y el peso del aire que desplaza:

$$\frac{116,9 \times 1,20}{100} = 0,14 \text{ g}$$

La diferencia de peso es, entonces, 1,20 — 0,14 = 1,06 g. Por lo que, el peso en el aire de 1 litro de agua, en las condiciones experimentales ya indicadas, es 998,23 — 1,06 = 997,17 g, es decir, una diferencia de 0,1 % con respecto a la pesada *en el vacío*.

Sea ahora el caso de un cuerpo sólido, por ejemplo el cloruro de potasio, en las mismas condiciones experimentales. La densidad del cloruro de potasio es 1,99. Si se pesan 2 g de esta sal, la pérdida de peso aparente (= peso del aire desplazado) es 2 × 0,0012/1,99 = 0,0012 g. La pérdida de peso aparente, de las pesas de latón es 2 × 0,0012/8,4 = 0,00029 g. Así es que, 2 g de cloruro de potasio, pesan 0,00120 — 0,00029 = 0,00091 g menos en el aire que en el vacío, lo que equivale a una diferencia del 0,05 %.

Debe tenerse presente que, en la mayoría de los casos, en el análisis cuantitativo, los resultados se dan en tanto por ciento; si tales resultados se obtienen a partir de pesadas al aire, de sustancias sólidas, el valor que se obtiene es prácticamente igual al que resulta al tomar pesadas *al vacío*. Es decir, que en estos casos no es necesario efectuar las correcciones por el empuje del aire. Sin embargo, cuando se requieren los pesos absolutos, como en el calibrado de material volumétrico, deben efectuarse las correcciones correspondientes al empuje del aire (Secc. *II, 20*).

Se verá, ahora, el caso general. Es evidente, que el peso de un cuerpo *en el vacío*, es igual al peso en el aire *más* el peso del aire desplazado por el cuerpo, *menos* el peso del aire desplazado por las pesas. Se puede demostrar fácilmente que si

P_v = peso *en el vacío* (peso verdadero)
P_a = *peso* en el aire (peso aparente)
d_a = densidad del aire
d_c = densidad del cuerpo
d_p = densidad de las pesas

entonces:

$$P_v = P_a + d_a \left(\frac{P_v}{d_c} - \frac{P_a}{d_p} \right) \qquad (1)$$

La densidad del aire depende de la humedad, de la temperatura y de la presión atmosférica. Para humedad (50 %) temperatura y presión corrientes en un laboratorio, la densidad del aire se encuentra entre 0,0011 y 0,0013 g/ml. En análisis cuantitativo, es suficientemente exacto, al calcular el empuje del aire, tomar el peso de 1 ml de aire igual a 0,0012 g. Como la diferencia entre P_v y P_a usualmente no excede 1 a 2 partes por mil, en una aproximación es

$$P_v = P_a + d_a \left(\frac{P_a}{d_c} - \frac{P_a}{d_p} \right) \qquad (2)$$

$$= P_a + P_a \; 0{,}0012 \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{8{,}4} \right) \quad \text{para pesas de latón, } d_p = 8{,}4$$

$$= P_a + \frac{k \, P_a}{1000} \qquad (3)$$

donde

$$k = 1{,}20 \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{8{,}4} \right)$$

Los valores de k *para* $d_a = 0{,}0012$, $d_p = 8{,}4$ y diferentes d_c figuran en la tabla I. Si un cuerpo de densidad d_c pesa P_a gramos en el aire para obtener el peso *en el vacío,* se le deben sumar, $P_a \,.\, k$ *miligramos.* La corrección es positiva si la sustancia tiene menor densidad que el latón, y negativa si la sustancia tiene mayor densidad que el latón.

TABLA I. REDUCCIÓN *al vacío,* DE PESADAS EFECTUADAS EN EL AIRE CON PESAS DE LATÓN

d_c	k	d_c	k	d_c	k
0,5	2,26	1,9	0,49	11,0	— 0,03
0,6	1,86	2,0	0,46	12,0	— 0,04
0,7	1,57	2,5	0,34	13,0	— 0,05
0,8	1,36	3,0	0,26	14,0	— 0,06
0,9	1,19	3,5	0,20	15,0	— 0,06
1,0	1,06	4,0	0,16	16,0	— 0,07
1,1	0,95	4,5	0,13	17,0	— 0,07
1,2	0,86	5,0	0,10	18,0	— 0,08
1,3	0,78	5,5	0,08	19,0	— 0,08
1,4	0,72	6,0	0,06	20,0	— 0,08
1,5	0,66	7,0	0,03	21,0	— 0,09
1,6	0,61	8,0	0,01	22,0	— 0,09
1,7	0,56	9,0	— 0,01	23,0	— 0,09
1,8	0,52	10,0	— 0,02	24,0	— 0,09

En el análisis volumétrico, o volumetría, debe calibrarse el material volumétrico, y para ello es necesario conocer el peso *en el vacío,* de 1 ml de agua, pudiendo calcularse el peso en el aire mediante las expresiones (2) ó (3). Los valores correspondientes a diferentes temperaturas figuran en la Tabla II.

TABLA II. PESO *al vacío,* DE 1 ml DE AGUA

Temperatura °C	*Peso* g	*Temperatura* °C	*Peso* g
4	1,00000	21	0,99802
10	0,99973	22	0,99780
11	0,99963	23	0,99756
12	0,99952	24	0,99732
13	0,99940	25	0,99707
14	0,99927	26	0,99681
15	0,99913	27	0,99654
16	0,99897	28	0,99626
17	0,99880	29	0,99597
18	0,99862	30	0,99567
19	0,99843	40	0,99224
20	0,99823	50	0,98807

II, 8. Calibrado de pesas.* — Las pesas deben ser calibradas para conocer los errores que se cometen al emplearlas. El calibrado se debe repetir por lo menos una vez por año, porque pueden haber alteraciones debidas a desgastes, corrosión u otras causas.

* *Corrección de pesadas.* — La determinación del peso de un cuerpo está afectada. por errores que provienen de las pesas y de la balanza. Resulta sencillo, conocer las correcciones que se deben efectuar a las pesadas si se dispone de una "caja de pesas patrón", pesa con certificado, efectuando un *contraste,* que consiste en pesar, las *pesas patrón,* pesas con certificado, empleando la balanza y su respectiva caja de pesas.

Para hacer un *contraste,* se colocan las pesas *patrón* en el platillo de la izquierda, que corresponde al cuerpo a pesar, y se equilibra con las *pesas* de la balanza en el platillo de la derecha, lugar que han de ocupar *siempre,* al efectuar las pesadas. Es conveniente, al efectuar el contraste de una caja de pesas, anotar en la forma siguiente:

1. — *Pesa (valor nominal)* g	2. — *Patrón pesa con certificado* g	3. — *Pesada* g	4. — *Corrección* g	5. — *Pesada Corregida* g
0,1000	0,0988	0,1002	—0,0004	0,0996
0,2000	0,1999	0,1996	0,0003	0,2003

Se entiende por corrección, lo que ha de sumarse algebraicamente a la *pesada* para obtener la pesada corregida.

En esta forma se corrigen los errores debidos a diferente longitud de los brazos de la balanza y a errores de las pesas.

Al efectuar una pesada, cuando hay pesas repetidas, primero se debe emplear la pesa sin marca y, después, la que tiene una marca; de ese modo, un mismo peso se consigue siempre con las mismas pesas, lo que permite preparar tablas de correcciones, o de pesadas corregidas, para gramos, decigramos y centigramos, mediante los valores de las columnas 1 y 4 ó 5 respectivamente. *(N. del T.)*

En los juegos de pesas analíticas, las pesas duplicadas y triplicadas, se diferencian, por estar marcadas en la superficie, con uno (*) o dos (**) asteriscos. De no ser así, se las debe hacer marcar por un mecánico experimentado, mediante un *punzón conveniente.*

El método y la forma mejor y más simple, para calibrar la caja de pesas consiste en pesar cada pesa por el método de sustitución con la correspondiente de un juego con certificado expedido por una institución de reconocida autoridad *. Se requiere, además, un tercer juego subsidiario o auxiliar de pesas. Se coloca primero la pesa más pequeña del juego a calibrar, en el platillo de la derecha y se equilibra con la pesa correspondiente de una caja de pesas subsidiaria, colocada en el platillo de la izquierda. Se determina la posición de equilibrio por el método de las oscilaciones. Se retira la pesa del platillo de la derecha y se la reemplaza por otra del mismo valor, de la caja de pesas con certificado y se determina la nueva posición de equilibrio. El error de la pesa se puede calcular conociendo la modificación de la posición de equilibrio en las dos pesadas y la sensibilidad de la balanza para esa carga. Esta operación se repite con cada una de las pesas. Finalmente, se prepara una tabla con los errores absolutos de cada pesa.

No siempre se dispone de un juego de pesas con certificado. Se emplea, entonces, una modificación del método de T. W. Richards (1900, que consiste, esencialmente, en la calibración de las pesas, con respecto a una de ellas. También se pesa por sustitución y se requiere un juego de pesas auxiliar que se emplea como tara. El método se basa en admitir que la pesa más pequeña del juego, por ejemplo una de 10 mg, es exacta, y el valor de las demás pesas se obtiene con respecto a ella. Las pesadas se efectuan por el método de las oscilaciones. Los valores de las pesas mayores pueden diferir apreciablemente del valor nominal, debido a la elección de la pesa pequeña tomada como patrón o pesa de referencia; por esto es usual cambiar de pesa de referencia y tomar como tal una de las pesas mayores, por ejemplo, una de 10 g y expresar el valor de las demás pesas con respecto a esta tomada como nuevo patrón. Entonces las diferencias son mucho más pequeñas. Si el valor absoluto de la pesa tomada como nuevo patrón se puede determinar por comparación con una pesa *patrón* del mismo valor (con certificado del N. P. L., del Bureau of Standards, etc.), se pueden calcular fácilmente los valores absolutos de todas las demás pesas, pues,

---

* En el Imperio Británico, el National Physical Laboratory; en EE.UU., el Bureau of Standards, etc. [En la República Argentina, Ministerio de Comercio — Dirección de Lealtad Comercial — División de Pesas y Medidas. *(N. del T.)*]

se conocen sus valores con respecto a la pesa de 10 g tomada como pesa de referencia.

Para este método, se debe conocer la sensibilidad de la balanza para diferentes cargas y de no ser así, se la determina como se describe en la Secc. *II, 6 a.* Se dejan las pesas en el cuarto de balanzas, por lo menos 30 minutos, antes de comenzar el calibrado. Se coloca una de las pesas de 10 mg, que se toma provisionalmente como exacta, en el platillo de la derecha, y se equilibra colocando en el platillo de la izquierda la pesa correspondiente de un juego auxiliar. Se determina la posición de equilibrio que debe estar cerca del punto medio de la escala (división 10 en Fig. 28), por el método de las oscilaciones. Se repite la determinación de la posición de equilibrio con las otras dos pesas de 10 mg (10* mg, y 10** mg), reteniendo la tara original en el platillo de la izquierda. La diferencia de sus pesos se puede calcular conociendo la sensibilidad de la balanza. Después, se colocan dos pesas de 10 mg (por ejemplo, 10 mg y 10*mg) en el platilo de la derecha y se las equilibra con una pesa de 20 mg del juego auxiliar.

Se determina la posición de equilibrio. Se repite, con la pesa de 20 mg de la balanza, usando la misma tara. Se puede, entonces, determinar la corrección que corresponde a la pesa de 20 mg, conociendo las de 10 mg y 10*mg. Se continúa en forma similar, hasta que se ha calibrado todo el juego de pesas. Se pueden efectuar las siguientes determinaciones: 10* mg con respecto a 10 mg, 10**mg con respecto a 10*mg; 20 mg con respecto a 10 mg + 10*mg); 50 mg con respecto a (20 mg + 10 mg + 10* mg + 10** mg) = Σ 50 mg; 100 mg con respecto a (50 mg + Σ 50 mg) = Σ 100 mg; 100* mg con respecto a 100 mg; 200 mg con respecto a (100 mg + 100* m); 500 mg con respecto a (200 mg + 100 mg + 100* mg + Σ 100 mg) = = Σ 500 mg; 1 g con respecto a (500 mg + Σ 500 mg); 1* g con respecto a 1 g; 1** g con respecto a 1* g; 2 g con respecto a (1 g + 1* g); 5 g con respecto a (2 g + 1 g + 1* g + 1** g); 10 g con respecto a (5 g + 2 g + 1 g + 1* g + 1** g); 10* g con respecto a 10 g; 20 g con respecto a (10 g + 10* g); 50 g con respecto a (20 g + 10 g + 10* g + 5 g + 2 g + + 1 g + 1* g + 1** g).

Generalmente también se debe calibrar el jinetillo. Sea por ejemplo, un jinetillo de 10 mg. Se coloca el jinetillo en la graduación 10 de la barra graduada de la cruz, y se lo compara directamente con la pesa de 10 mg, colocando en el platillo de la izquierda la pesa tomada provisoriamente como patrón. En algunos juegos de pesas hay solamente dos pesas de 10 mg; en tales casos se coloca el jinetillo en la posición 10, durante la calibración, cuando se debería emplear la tercera pesa de 10 mg.

Los resultados se deben tabular en la forma que figura en la tabla III, en la que resulta evidente el método de cálculo de los valores relativos, cuando se toma la pesa de 10 mg como exacta. La columna 7, valor del calibrado ideal, se obtiene tomando como patrón la pesa de 10 g, que según el calibrado es 10,0385 g (ver tabla) y entonces esta pesa no tiene corrección. En base a este nuevo patrón, a la pesa 5 g le corresponde $5 \times 10{,}0385/10 = 5{,}0193$ g; los demás valores de la calibración ideal se calculan en la misma forma. Las diferencias entre las columnas 6 y 7 dan las correcciones que se deben sumar algebraicamente a los valores nominales de las pesas. Se prepara una tabla en la que figuran las correcciones correspondientes a cada pesa; se pueden tabular las correcciones de las distintas pesadas, obtenidas sumando las correcciones de las pesas; para que cada pesada se obtenga siempre con la misma combinación de pesas, al emplear pesas que se encuentran repetidas, se debe utilizar primero la que no tiene marca, y, de ser necesario, luego, la que tiene marca *.

Los valores absolutos de las pesadas se requieren para el calibrado de material volumétrico y, en rigor, para la preparación de soluciones valoradas, cuando se debe conocer la normalidad o la molaridad de la solución de un reactivo. Muchas determinaciones, en el análisis cuantitativo inorgánico, se basan en la *relación* de pesadas, por lo que no es necesario conocer los valores absolutos de las distintas pesadas. Es de suma importancia que las pesas concuerden entre sí, por ejemplo, que la pesa de 2 g pese exactamente el doble que la pesa de 1 g, etcétera. Excepción hecha de los juegos de mayor precio, de pesas de latón (como las Oertling, de primera calidad) es raro que tal ajuste haya sido hecho con suficiente exactitud; entonces es imprescindible que todo juego de pesas sea contrastado o calibrado por alguno de los métodos ya vistos. Se fabrican pesas analíticas de aleación "cromo-níquel" (Oertling) o de "permas", aleación que contiene más del 50 por ciento de componentes no ferrosos, como ser níquel, cromo, etc. (Fisher Scientific Co.); estas pesas tienen las ventajas siguientes con respecto a las de latón: son inoxidables, más duras, tienen mayor resistencia al desgaste y a la corrosión, y no están barnizadas ni son magnéticas. También se fabrican pesas fraccionarias (500-10 mg) de tantalio. Cuando se efectúa la reducción de la pesada al vacío [Secc. *II, 7*, expresión (3)], debe emplearse la densidad de la pesa que se utiliza.

El National Physical Laboratory, de Teddington, da certificados de pesas, y reconoce dos categorías: Clase A y Clase B.

---

* Véase *Corrección de pesadas (N. del T.)*, Sección II, 8.

TABLA III. CALIBRACIÓN DE UN JUEGO DE PESAS ANALÍTICAS, POR EL MÉTODO DE SUSTITUCIÓN

Tara platillo izquierdo g	*Peso nominal platillo derecho. Pesas* g	*Posición de equilibrio. Divisiones*	*Sensibilidad Div/mg*	*Diferencia* g	*Valores tomando la pesa 10 mg como exacta* g	*Valor del calibrado ideal* g	*Corrección* mg
0,01	0,01	10,4	5,0		0,0100	0,0100	0,0
	0,01*	10,4			0,0100	0,0100	0,0
	0,01**	10,4			0,0100	0,0100	0,0
0,02	0,01 + 0,01*	10,9			(0,0200)		
	0,02	9,9		+ 0,0002	0,0202	0,0201	+ 0,1
0,05	0,02 + 0,01						
	0,01* + 0,01**	10,7			(0,0502)		
	0,05	10,3		+ 0,0001	0,0503	0,0502	+ 0,1
0,1	0,05 + Σ 0,05	10,6			(0,1003)		
	0,1	10,6		+ 0,0000	0,1003	0,1004	— 0,1
	0,1*	9,6		+ 0,0002	0,1005	0,1004	+ 0,1
0,2	0,1 + 0,1*	9,2			(0,2008)		
	0,2	10,7		— 0,0003	0,2005	0,2008	— 0,3
0,5	Σ 0,5	11,2			(0,5016)		
	0,5	10,3		+ 0,0002	0,5018	0,5019	— 0,1
1	0,5 + Σ 0,5	11,3			(1,0034)		
	1	8,3		+ 0,0006	1,0040	1,0039	+ 0,1
	1*	9,3		+ 0,0004	1,0038	1,0039	— 0,1
	1**	10,3		+ 0,0002	1,0036	1,0039	— 0,3
2	1 + 1*	10,4			(2,0078)		
	2	10,9		— 0,0001	2,0077	2,0077	0,0
5	2 + 1 + 1* + 1**	8,0			(5,0191)		
	5	9,2		— 0,0002	5,0189	5,0193	— 0,4
10	5 + 2 + 1 + 1* + 1**	11,6	4,6		10,0380		
	10	9,3		+ 0,0005	(50,1910)	*10,0385*	0,0
	10*	11,6		0,0000	50,1920	10,0385	— 0,5
20	10 + 10*	11,4	4,2				
	20	11,4		0,0000	(20,0765)	20,0770	— 0,5
50	20, 10, 10*, 5,2				(10,0380)		
	1, 1*, 1**	12,0	3,6		*10,0385*		
	50	8,5		+ 0,0010	20,0765	50,1925	— 0,5

Un juego de pesas Clase A, con certificado, con los errores de cada pesa determinados, permite efectuar pesadas del orden de 100 g con un error del 1 por millón. Un juego de pesas de Clase A, con certificado de tolerancia (con pesadas al aire) permite efectuar pesadas del orden de 100 g con un error del 1 por 100.000, sin que sean necesarias las correcciones debidas a los errores individuales de las pesas, lo que es suficiente en la mayoría de los trabajos en análisis cuantitativo. Para trabajo de menor precisión, es suficiente un juego de pesas Clase B, con certificado de tolerancia, que permite efectuar pesadas del orden de 100 g con un error menor del 1 por 20.000. La exactitud del certificado y la tolerancia de ambas clases de pesas figuran en la tabla IV.

TABLA IV. PESAS ANALÍTICAS. CERTIFICADO DEL N.P.L.

	Clase A		*Clase B*
PESA *Valor nominal*	*Aproximación dada en el certificado* *mg*	*Tolerancia* *mg*	*Tolerancia* *mg*
100 g	0,1	1	5
50 g	0,05	0,5	2
20 g	0,02	0,2	1
10 g	0,02	0,1	0,5
5 g	0,01	0,1	0,5
2 g	0,01	0,1	0,5
1 g	0,01	0,1	0,5
500 mg	0,01	0,1	0,5
200 mg	0,01	0,1	0,2
100 mg	0,01	0,1	0,2
50 mg	0,01	0,05	0,2
20 mg	0,01	0,05	0,2
10 mg	0,01	0,05	0,2
5 mg	0,01	0,05	0,2
2 mg	0,01	0,05	0,2
1 mg	0,01	0,05	0,1

El U. S. Bureau of Standards de Wáshington reconoce tres categorías de pesas, M., S. y S. 2. Las pesas de la clase M se emplean como patrones primarios de referencia, con respecto a las cuales se pueden contrastar las demás pesas: están construídas de una sola pieza. Las de la clase S se emplean para trabajos de precisión de rutina, en laboratorios científicos; están construídas en dos piezas con cabeza roscada, de manera que puede ajustarse la masa de la pesa, colocando una pequeña carga de un metal conveniente, en la cavidad que está debajo de la

cabeza. Las tolerancias para las clases M y S son iguales. Las pesas de la clase S 2 tienen tolerancias cinco veces mayores que las permitidas para las pesas de la clase S y son satisfactorias para la mayoría de los trabajos de estudiantes. Las aproximaciones con que se dan las correcciones y las tolerancias, figuran en la tabla V.

TABLA V. PESAS ANALÍTICAS. U.S. BUREAU OF STANDARDS

PESA Valor nominal	*Clase* M. *o* S.		*Clase* S-*2*
	Aproximación dada en el certificado mg	*Tolerancia mg*	*Tolerancia mg*
100 g	0,5	0,5	2,5
50 g	0,1	0,3	1,5
20 g	0,1	0,2	1,0
10 g	0,05	0,15	0,75
5 g	0,05	0,15	0,75
2 g	0,05	0,10	0,50
1 g	0,01	0,10	0,50
500 mg	0,01	0,05	0,25
200 mg	0,01	0,05	0,25
100 mg	0,01	0,05	0,25
50 mg	0,01	0,03	0,15
20 mg	0,01	0,03	0,15
10 mg	0,01	0,02	0,10
5 mg	0,01	0,02	0,10
2 mg	0,01	0,01	0,05
1 mg	0,01	0,01	0,05

II, 9. Otros tipos de balanzas. — El modelo descripto en la Secc. *II, 2* es la balanza analítica corriente (Oertling nº 48/SB) y es el tipo que se usa más comúnmente en el trabajo analítico, en los institutos de enseñanza. La balanza analítica clásica ha experimentado diversas modificaciones para que la pesada sea más fácil y rápida, lo que tiene gran importancia en el trabajo de rutina, en los laboratorios industriales. A continuación se verán algunos tipos de balanza, modernos, para pesadas rápidas.

A. Balanza a cadena. — Esta balanza es similar a una balanza común en sus características generales, pero se diferencia en que permite eliminar el uso de pesas fraccionarias. Una balanza a cadena *, típica, se muestra en la Fig. 33, tiene una

* Fabricada por L. Oertling, Ltd., 110 Gloucester Place, Londres, W 1, Inglaterra. La balanza que se ilustra, es una balanza aperiódica, a cadena, "Aperiodic Null-point gram-chaine Balance", Modelo 101; tiene una capacidad de 200 g en cada platillo y un dispositivo de amortiguamiento magnético; el imán se puede retirar fácilmente, transformándose, así, en una balanza de oscilación, corriente.

cadena de oro o dorada, con un extremo fijo en la cruz de la balanza y el otro en un pequeño nonio que se desliza a lo largo de una regla graduada vertical, que está a la derecha del soporte central de la balanza. Este dispositivo se maneja, girando

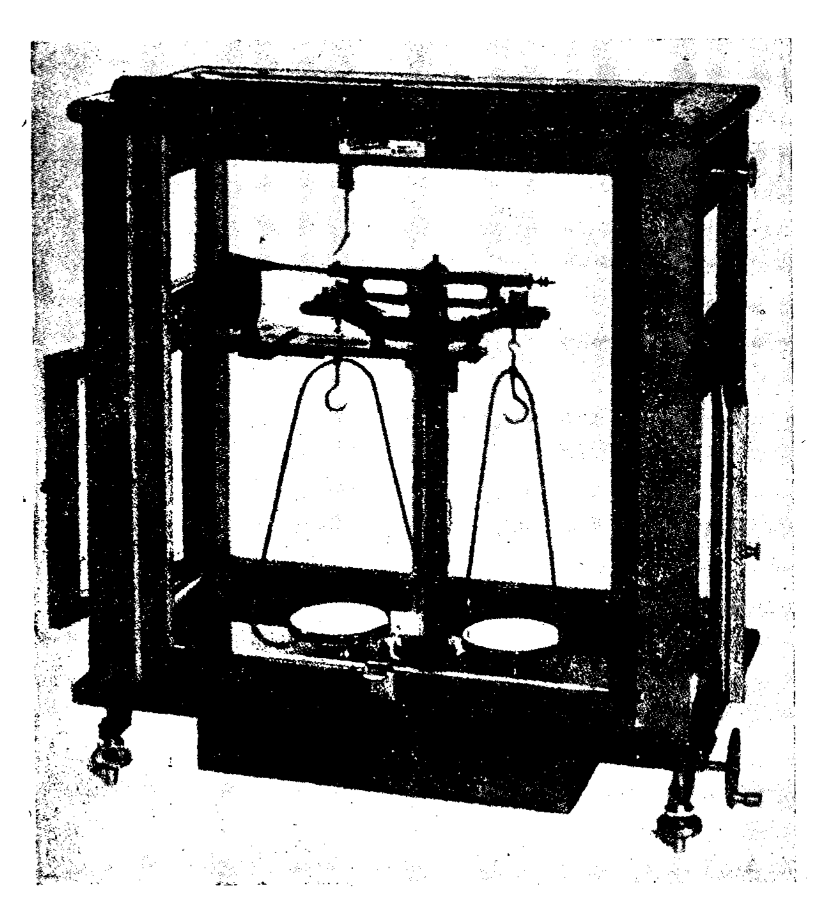


FIG. 33.

una manivela que está fuera de la caja de la balanza. El peso de la cadena está soportado por la cruz y por el nonio; cuanto más alto se encuentre el nonio, tanto menor es la fracción del peso de la cadena mantenida por la cruz. La regla está graduada en mg, hasta 100 mg y las lecturas se pueden efectuar fácilmente al 0,1 mg mediante el nonio.

En la balanza de la figura, la cruz está dividida en 10 partes por once hendiduras numeradas de "0", en la izquierda, hasta "10" en la derecha, y se la equilibra con un jinetillo de 5

decigramos puesto en la división cero; cada división equivale a un decigramo, de manera que, a un desplazamiento total, es decir, con el jinetillo en la graduación "10", le corresponde 1 g.

Las ventajas de mayor importancia de las balanzas a cadena son:

I) Se eliminan las pesas menores de un gramo.

II Se evita el frecuente abrir y cerrar de la caja de la balanza, hacia el final de la pesada, pues se pueden hacer pequeñas modificaciones de la carga, mientras la balanza está oscilando, corriendo el nonio que mantiene el extremo de la cadena.

III) Las pesadas se pueden efectuar rápidamente.

B. Balanza con amortiguación neumática. — Un sistema oscilante, como ser la balanza, se amortigua si está sometido a una fuerza que se opone a su movimiento y en consecuencia, disminuye la amplitud de las oscilaciones. Todas las balanzas tienen un cierto amortiguamiento, pues la fricción no puede ser eliminada totalmente. Las balanzas con amortiguamiento neumático, tienen grandes pistones livianos conectados a los platillos o a la cruz, que se mueven sin rozar en cilindros grandes. El amortiguamiento resultante es tan efectivo que el fiel oscila lentamente desde el punto medio de la escala a la posición de equilibrio en 10-15 segundos. No disminuye la sensibilidad de la balanza, por el amortiguamiento. Al efectuar una pesada, sólo es necesario observar la posición de equilibrio. Algunas balanzas (por ejemplo la Bunge) tienen la escala graduada en forma que una división corresponde a 1 mg, y que la posición de equilibrio se observa mediante una lente de aumento o un microscopio. En otras balanzas (Oertling Nº 52 F.M.) el fiel lleva en su extremo una escala graduada, y una imagen aumentada de esta escala se proyecta en una pantalla iluminada (vidrio despulido), colocada en la parte superior de la caja de la balanza. La escala graduada está dividida en 1000 partes iguales, que corresponden, en total, a 0,1000 g, lo que permite leer al 0,1 mg. No se requieren pesas menores que un decigramo. También se fabrica una balanza con amortiguamiento neumático (aperiódica), Oertling Nº 62, F.M., provista de un dispositivo automático para colocar o retirar las pesas fraccionarias; este dispositivo, que está en el costado derecho de la caja de balanza, consiste en dos diales rotatorios concéntricos, que pueden moverse en ambos sentidos y accionan un sistema de levas y palancas mediante el cual se pueden agregar, al brazo de la derecha de la cruz, pesas hasta un total de 0,99 g, la escala, que se observa mediante proyección luminosa, está dividida en 50 divisiones, graduada de "0" a "100", para un valor total de 0,01 g en forma tal que permite una lectura fácil al 0,1 mg. En sus caracterís-

ticas generales, es similar a la balanza que se ilustra en Figura 39. *

C. Balanza con amortiguación magnética. — El dispositivo para amortiguar las oscilaciones consiste en una pequeña lámina de aluminio colgada del estribo de la derecha; un contrapeso, corrientemente de latón, se cuelga del estribo izquierdo. La lámina de aluminio se mueve, sin llegar a tocarlos, entre los polos de un imán permanente, en forma de herradura, fijado a un soporte, montado en la columna central o bien en una columna independiente **. Se consigue un amortiguamiento muy semejante al neumático. Se ha comprobado que en esta balanza, se pueden pesar cuerpos de hierro, sin error apreciable. La sensibilidad de la balanza no es afectada por ninguno de los dos sistemas de amortiguamiento que se acaban de ver.

D. Balanzas con dispositivo automático para el movimiento de pesas. — Ya se ha mencionado en *B* el dispositivo Oertling para el movimiento de pesas, "múltiple weight", que permite suprimir de la caja, las pesas fraccionarias. Actualmente, se fabrican balanzas en las que se ha eliminado completamente el uso de la caja de pesas; las "pesas", algunas de las cuales tienen la forma de jinetillo, se colocan mediante un juego de levas y palancas. Las ventajas de estos dispositivos son: la velocidad con que se sacan y agregan las pesas, la precisión con que las "pesas" se colocan siempre en la misma posición, y el desgaste muy pequeño de las "pesas". La balanza Stanton BA5 ***, que se muestra en la Fig. 34, tiene una sensibilidad de 0,1 mg. Las pesas-jinetillo son de acero inoxidable y están ajustadas con las tolerancias del N. P. L. Clase A. El dial inferior, comanda siete pesas, para cargar de 10 a 90 g y las coloca de modo, que la carga queda equilibradamente distribuída; así cuando el dial, se gira a 10 g, se agregan dos pesas de 5 g, una a cada extremo de la barra porta pesas; para 20 g se levantan las dos pesas de 5 g y simultáneamente se colocan dos pesas de 10 g; para 90 g, se coloca, con un mismo movimiento en el centro de la barra una pesa de 50 g y cuatro de 10 g (dos a cada lado del centro de la

---

* Una característica interesante de esta balanza, y también de otros modelos ingleses (por ejemplo: B T. H. Imperial) es que al estar sin carga, la graduación "0" (cero) de la escala proyectada, en la línea de referencia, el fiel está desplazado a la izquierda, con lo que se aprovecha el desplazamiento total, desde la izquierda hasta la derecha, a diferencia de otros modelos de balanzas aperiódicas, con escala proyectada, en que la posición cero corresponde al fiel vertical y cruz horizontal y la escala tiene graduaciones positivas y negativas, estas últimas en realidad, son de muy poca utilidad en la práctica ya que, en la escala positiva, se lee directamente. *(N. del T.)*

** Hay balanzas como la Christian Becker, Mod. AB-1 que llevan dos láminas de aluminio fijadas a ambos extremos de la cruz y dos imanes mantenidos en la caja de balanza que se pueden retirar para que la balanza oscile libremente, sin amortiguamiento. *(N. del T.)*

*** De la Stanton Instruments, Ltd., 119 Oxford Street, Londres, W. 1, Inglaterra.

barra). El dial central es similar, y comanda las pesas para cargar de 1 a 9 gramos. Las pesas que se encuentran más arriba se comandan mediante dos diales concéntricos, el exterior para decigramos, le corresponde la serie de pesas-jinetillo de 0,5, 0,2, 0,2 y 0,1 g y el inferior, para los centigramos, 0,05, 0,02,

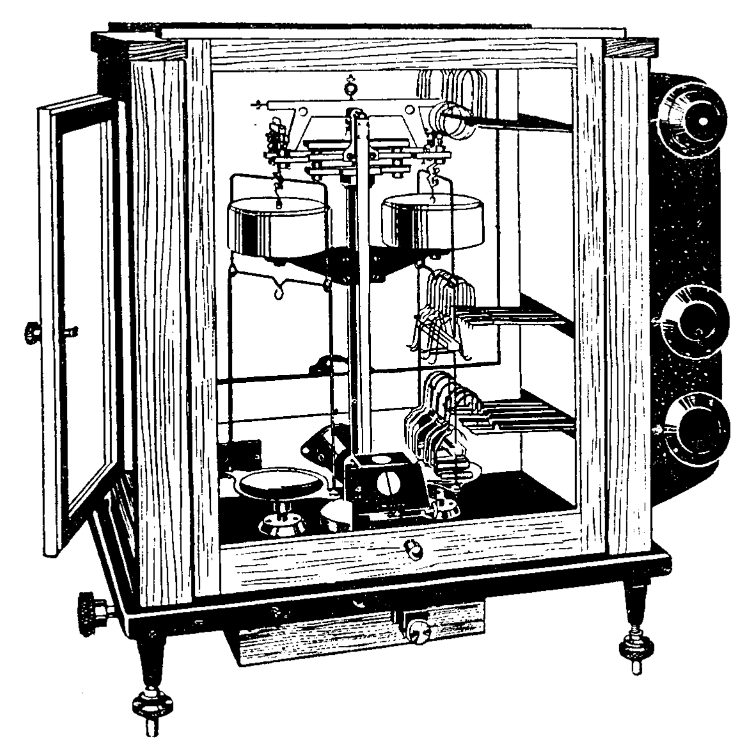


FIG. 34.

0,02 y 0,01 g; las pesas-jinetillo se cargan sobre una doble barra porta jinetillos, no produciéndose oscilaciones apreciables al colocarlas. Las fracciones menores que 10 mg se leen mediante una escala graduada, iluminada, que se proyecta en una placa despulida que está al pie de la columna; la escala está numerada de 0 a 10 mg y dividida en cincuenta divisiones que equivalen, cada una, a 0,2 mg.

La balanza Voland "Speedigram" modelo 750 D *, que se muestra en la Fig. 35; tiene un mecanismo siemple mediante el cual se depositan, sobre un soporte especial, pesas de acero inoxidable y de aluminio, ajustadas a las tolerancias de la Clase

* De la Voland and Sons Inc., 32 Relyea Place, New Rochelle, Nueva York, EE. UU.

S, de la U. S. Bureau of Standards. Con los tres diales que comandan estas pesas, se lee directamente hasta 99,9 g. Finalmente los centigramos y miligramos se determinan girando la manivela del "visigram" colocada en el costado derecho de la

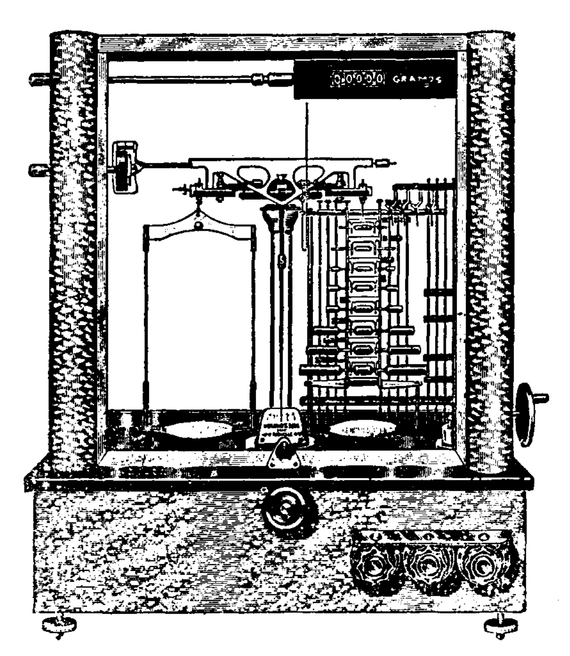


Fig. 35.

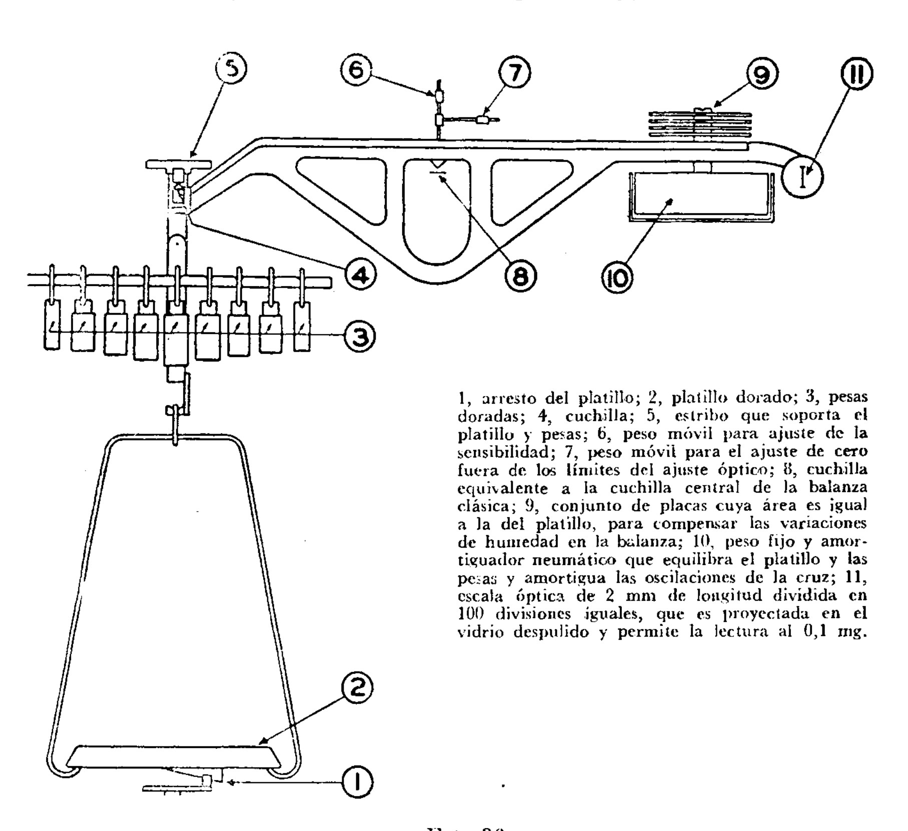
balanza; el peso que corresponde a la cadena que cuelga de la cruz de la balanza, se lee en el contador (esquina superior derecha de la balanza). Las lecturas se efectúan directamente en los diales y el contador sin necesidad de efectuar cálculos ni interpolaciones. En un compartimiento especial, en la caja de la balanza, hay una pesa de 100 g, para las pesadas entre 100 y 200 g. Tiene, además, un amortiguador magnético ajustable fijado en la cruz.

E. Balanza gramática Mettler. — Esta balanza, fabricada por E. Mettler de Küsnacht-Zurich, Suiza *, representa un verdadero adelanto, tanto en su proyecto y construcción como en la técnica de pesadas rápidas de precisión que con ella se efectúan. La balanza tiene un solo platillo y dos cuchillas; todas las pesadas se efectúan a carga constante, pues para establecer el equilibrio se retiran pesas que se encuentran todas cargadas

* En EE. UU. y en Canadá, por la Fisher Scientific Co., de Pittsburgh, Pa.

en el mismo brazo que el platillo, en lugar de agregarlas, como en las balanzas corrientes.

Las principales características de esta balanza, se ven claramente en el esquema de la fig. 36 (facilitado por la Fisher Scientific Company). El área de las chapas *9* del amortiguador neumático, es igual al área de platillo y, en consecuencia,



1, arresto del platillo; 2, platillo dorado; 3, pesas doradas; 4, cuchilla; 5, estribo que soporta el platillo y pesas; 6, peso móvil para ajuste de la sensibilidad; 7, peso móvil para el ajuste de cero fuera de los límites del ajuste óptico; 8, cuchilla equivalente a la cuchilla central de la balanza clásica; 9, conjunto de placas cuya área es igual a la del platillo, para compensar las variaciones de humedad en la balanza; 10, peso fijo y amortiguador neumático que equilibra el platillo y las pesas y amortigua las oscilaciones de la cruz; 11, escala óptica de 2 mm de longitud dividida en 100 divisiones iguales, que es proyectada en el vidrio despulido y permite la lectura al 0,1 mg.

FIG. 36.

los errores debidos a la condensación de la humedad son compensados. La balanza, en conjunto, se muestra en la fig. 37. La carga máxima de esta balanza es 200 g; las pesas están ajustadas a ± 0,03 mg y la aproximación de la pesada es de ± 0,05 mg y es independiente de la carga. Pesas doradas de 0,1 g a 100 g están colgadas de ganchos resistentes de acero inoxidable que se apoyan en varillas suspendidas de la cruz de la balanza; el movimiento de las pesas se efectúa rápidamente mediante perillas que se encuentran en el tablero de comando de la balanza.

La perilla superior de la izquierda comanda la pesa de 100 g; la perilla inferior de la izquierda, las decenas de gramo; la perilla superior de la derecha, los gramos y la inferior de la derecha, los decigramos *. El totalizador que está en el centro del tablero de comando, da directamente la pesada al decigramo. Cuando se ha llegado a la pesada al decigramo, por defecto, se vuelca la palanca del arresto del platillo hacia la derecha y se lee al décimo de miligramo, en la proyección óptica de la escala, sobre el vidrio despulido. En la fig. 38 se muestra ampliado el totalizador mecánico y la proyección óptica de la escala, con el nonio; la pesada que figura es 162,430 2 g· Se ajusta el puntero cero mediante una perilla, que se encuentra en el costado de la derecha de la balanza, que mueve una lámina de vidrio gruesa de caras paralelas interpuesta en el camino óptico del haz que proyecta la escala. La graduación cero de la escala proyectada y la del nonio, se hacen coincidir en esta forma. El conjunto de operaciones involucradas en una



FIG. 37.

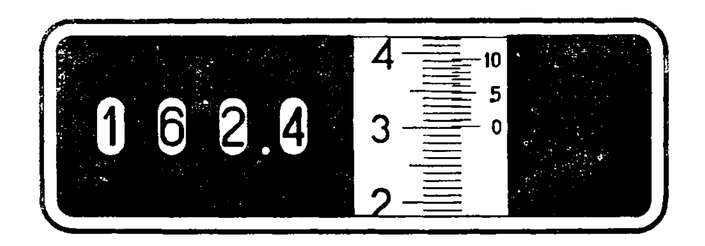


FIG. 38.

* Cuando se manipulan las perillas de la izquierda, para la pesa de 100 g y para las decenas de gramo, en cada movimiento, se debe arrestar la balanza: con las perillas de la derecha, gramos y decigramos, la balanza se deja semiarrestada, volcando a la derecha, aproximadamente un ángulo de 45º, la palanca de arresto; en esta forma se facilita llegar a la pesada al decigramo por defecto. *(N. del T.)*

pesada, desde colocar el cuerpo en el platillo de la balanza requiere, tan sólo, 21 segundos, a un operador con mediana experiencia en el manejo de esta nueva balanza.

Debe tenerse presente que las balanzas descriptas en *D* y *E*, tienen la desventaja de que no permiten emplear una tara del mismo volumen que el cuerpo que se pesa, aunque esto tiene poca importancia en las pesadas por diferencia, que son las más comunes en la rutina analítica.

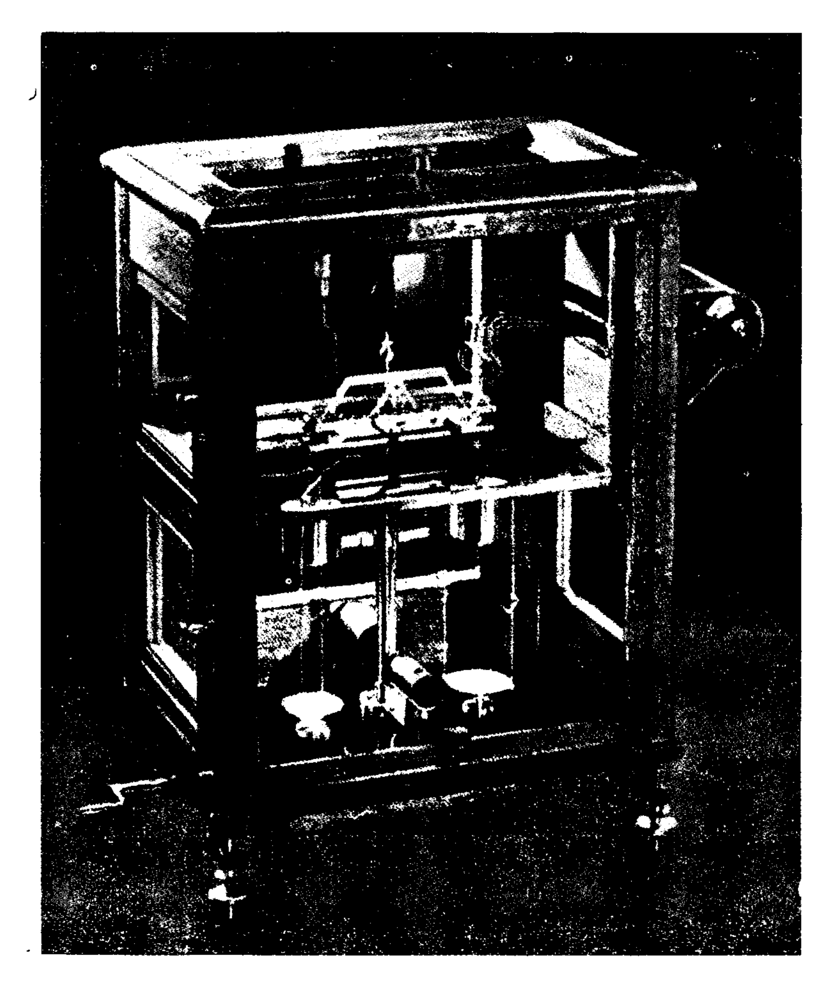


FIG. 39.

F. Balanzas semimicro. — Estas balanzas tienen una sensibilidad de 0,01 mg, y se las utiliza cada vez más, a medida que se generalizan métodos analíticos en los que se opera con peque-

ñas cantidades. La balanza semimicro Oertling Nº 141 (Microbalanza aperiódica) que se ilustra en la Fig. 39, es un ejemplo típico de instrumento de calidad. La carga máxima es de 30 g. Se consigue que las pesadas sean rápidas mediante amortiguamiento neumático. Las pesas fraccionarias, hasta un total de 0,9 g, se agregan mediante un dispositivo mecánico, que está en el costado derecho de la balanza; el dial se puede hacer girar en ambos sentidos y las lecturas se efectúan directamente en él. La barra portajinetillo está dividida en diez partes y lleva graduaciones de "0" en la izquierda a "10" en la derecha; se emplea un jinetillo de 5 mg, que debe estar en la posición cero al equilibrar la balanza sin carga. La escala iluminada está graduada de "0-100" y se proyecta en un vidrio despulido; la división "0" corresponde a la posición de equilibrio de la balanza sin carga; una división corresponde a 0,01 mg. Se consigue, así, que tan sólo las pesas de gramos se carguen en el platillo, en la forma usual, no siendo necesario abrir la caja de la balanza para agregar las pesas fraccionarias. Una lámina de vidrio separa el compartimiento de la cruz.

Una semimicro balanza excelente, a cadena, con amortiguamiento magnético, fabrica la American Balance Corporation * (Modelo SM-1012) con una capacidad de 100 g.

Se fabrica también una balanza Mettler, semimicro, gramática, cuya carga es de 100 g y su sensibilidad 0,02 mg **.

APARATOS, REACTIVOS Y OPERACIONES DEL ANÁLISIS QUÍMICO

II, 10. Aparatos comunes. - *A. Mecheros.* — El *mechero de Bunsen* corriente, se emplea para temperaturas no muy elevadas. El regulador de aire debe estar en correcta posición. La temperatura máxima se logra regulando la entrada de aire de manera que sea algo mayor que la requerida para producir llama no luminosa; pero un exceso de aire produce una llama ruidosa y de características no convenientes.

* Fabricada por la American Balance Corporation, 48 Potter Avenue, New Rochelle, N. Y., EE. UU.

** La semimicro balanza Mettler tiene algunas mejoras con respecto al modelo corriente (sensibilidad 0,05 mg). La escala proyectada está dividida en mg y, mediante un dial que acciona una lámina de vidrio de caras paralelas, interpuesta en el haz de luz, permite leer el 0,01 mg. Para observar la escala proyectada y poder efectuar con mayor facilidad la lectura con el dial, está provista de una lupa. Las pesas están ajustadas con igual tolerancia que el modelo corriente. La escala se proyecta con una ampliación algo mayor. La carga máxima es de 100 g; la perilla que comanda la pesa de 100 g del modelo corriente, se utiliza para una pesa adicional de 50 mg para efectuar lo que se denomina, en estas balanzas, pesadas por *doble pesada*, es decir, dos pesadas sucesivas en las que no se cambian las pesas, permitiendo en esta forma, en pesadas pequeñas por diferencia, asegurar el 0,02 mg. Se fabrican "micro" balanzas Mettler para carga de 20 g y de sensibilidad de 0,002 mg.

Las balanzas Mettler, a poco de adquirir experiencia en su manejo, son mucho más prácticas, rápidas y seguras que los otros modelos de balanzas. *(N. del T.)*

Una mejora en estos mecheros permite que el caudal de gas y de aire se puedan variar a voluntad: el caudal de gas se regula mediante un tornillo colocado en la base del mechero, y que comanda una válvula aguja; la admisión de aire se regula atornillando o desatornillando el tubo del mechero, con lo que entra mayor o menor cantidad de aire por los agujeros de la base.

El *mechero universal Pittsburgh* * (denominado también *mechero de Tirril*) y un modelo de la Fletcher **, pertenecen a este tipo. Con estos mecheros se puede obtener una temperatura de 1050°-1150°C, en un crisol de platino con tapa, o 600°-700°C en un crisol de porcelana con tapa.

Con un mechero de Méker se pueden alcanzar 1100-1200°C en un crisol de platino con tapa y 800-900°C en un crisol de porcelana con tapa. El volumen de aire que pasa por un mechero de Bunsen, con la máxima entrada de aire, es de 2,5 veces el volumen del gas; para una combustión total de gas de alumbrado se necesitan unos seis volúmenes de aire***. Pero si se quemase en un mechero de Bunsen una mezcla de gas y aire en esta proporción, la llama podría retroceder y el gas quemar en la base del tubo****. En el mechero de Méker (fig. 40, *a*), los agujeros para la entrada de aire son suficientemente grandes para que pase el aire necesario para la combustión total del gas; el tubo es más estrecho cerca de la base y más ancho en el extremo superior, con lo cual es más perfecta la mezcla del gas con el aire; una rejilla de níquel colocada en la boca del mechero impide que la llama retroceda. El gas se quema en muchas llamas pequeñas en el vértice de cada cono de reducción, interno, aproximadamente a 1 mm por arriba del extremo superior del mechero. Las numerosas llamas pequeñas forman una llama muy caliente y concentrada, oxidante, excepto de-

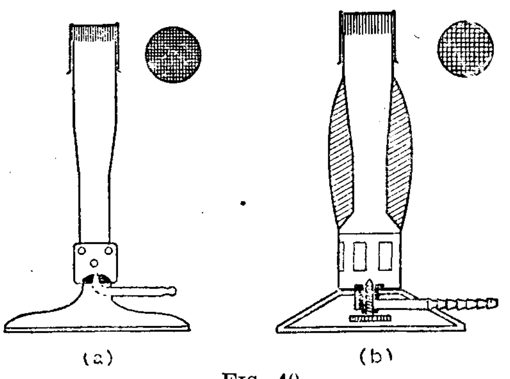


FIG. 40.

* De Fischer Scientific Company, 711-723 Forbes Street, Pittsburgh, Pa. U.S.A.
** De la Fletcher, Russell and Co. Ltd., Palatine Works, Warrington, England.
*** No todo el aire requerido para la combustión debe entrar por la base del mechero, pues, el resto lo debe tomar la llama, al arder, de la atmósfera que la rodea. *(N. del T.)*
**** Cuando esto ocurre, se dice que el mechero está "calado", lo que se reconoce por el aspecto de la llama y por el zumbido peculiar que produce. Se restablece la combustión normal dando un golpe brusco al tubo de goma, con el canto de la mano. *(N. del T.)*

bajo de las puntas de las llamas pequeñas; un poco por arriba de éstas se alcanza la temperatura máxima, es decir, a unos 2-3 milímetros de la boca del mechero. El mechero Méker se usa para calcinar precipitados a alta temperatura y también para efectuar algunas fusiones. El soplete se usa, a veces, también para estos fines; pero en la mayoría de los casos, se obtienen resultados igualmente satisfactorios con el mechero de Méker. Un modelo perfeccionado del mechero de Méker (el *mechero Fisher de "alta temperatura"*, Fig. 40, b) tiene un dispositivo que regula los caudales de gas y de aire, como el mechero universal Pittsburgh, ya descripto.

El *mechero de "Amal"* * combina las características principales del mechero de Bunsen mejorado y el mechero de Méker. La llama puede achicarse hasta que sea muy pequeña, sin que se produzca retroceso; la llama es muy caliente. Es un mechero muy útil, pero relativamente caro.

B. Piseta. Es corrientemente un matraz, con un dispositivo que permite emitir un chorro fino de agua destilada, solución u otro líquido para el traspaso y lavado de precipitados. Es conveniente un matraz de 500-1000 ml, de vidrio Pyrex o de otro vidrio resistente al calor; un modelo sencillo es el de la figura 41. El tapón debe ser de goma; los tubos por arriba del tapón, deben estar en línea recta y en el mismo plano. El tubo de salida debe emitir un chorro fino de líquido; el orificio del tubo de salida debe tener 1 mm de diámetro o algo menos. Deben redondearse las aristas de los extremos de los tubos de vidrio en la llama de Bunsen, después de cortados. Cuando se emplea un líquido caliente, se protegen las manos del calor, recubriendo el cuello de la piseta con hilo grueso o cordel de algodón, cáñamo, amianto, hojas finas de corcho u otro material aislante, asegurado con alambre de cobre. El papel de amianto se aplica húmedo y se deja secar de un día para otro; el papel contiene sustancias adhesivas como para quedar adherido firmemente. Para proteger la boca de quemaduras por retroceso brusco de vapor caliente al dejar de soplar, conviene usar un tapón de goma trihoradado; en el primer agujero se coloca un tubo corto de vidrio. El pulgar se debe mantener sobre este tubo mientras se sopla y se retira poco antes de interrumpir la operación.

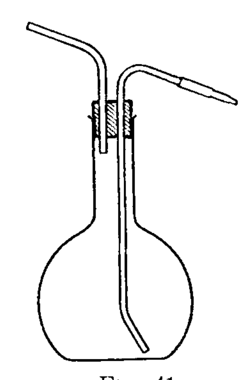


Fig. 41.

* De la Amal, Ltd., Holford Works, Perry Bar, Birmingham, England.

Se pueden adquirir pisetas con uniones de vidrio esmerilado, que son muy convenientes cuando se emplean solventes orgánicos, que atacan la goma.

C. Agua destilada. El agua destilada se emplea en todas las operaciones analíticas. Existen diversos modelos de destiladores. Es importante que el recipiente que contiene el agua en ebullición, que puede ser de cualquier material, esté suficientemente separado del condensador, como para que no sea alcanzado por salpicaduras. El condensador debe ser de estaño o de otro metal estañado con un revestimiento grueso de estaño. El agua corriente destilada puede contener pequeñas cantidades de amoníaco y dióxido de carbono en solución. El agua destilada que se emplea en análisis de agua y para otros fines especiales, requiere un alto grado de pureza, por cuyo motivo se la redestila en medio alcalino con permanganto de potasio, desechándose las fracciones inicial y final (cabeza y cola), con lo que se elimina la mayor parte del amoníaco disuelto. El método más conveniente para obtener agua de alta pureza (denominada *agua de conductividad*) es emplear una mezcla de dos resinas intercambiadores de iones; una de las resinas es ácido-fuerte y la otra, base-fuerte. La resina ácido-fuerte elimina los cationes del agua corriente, intercambiándolos por iones hidrógeno, los que son neutralizados inmediatamente por la resina básica; los aniones son eliminados del mismo modo, por la resina base-fuerte. Una mezcla íntima de tres partes de "De-acidite F" Permutit y 1 parte de "Zeo-Karb 315" Permutit *, de un volumen de 200 ml, se coloca en un tubo Pyrex de 2,5 cm de diámetro y 61 cm de largo. La columna se lava con agua destilada hasta que la conductividad del agua que sale sea igual a la de la que entra; si esta operación requiere una cantidad excesiva de agua, es preferible dejar en contacto durante 24 horas la mezcla de resinas y agua destilada y continuar después el lavado, con lo que la conductividad disminuirá rápidamente. Una columna, así preparada, da unos 200 litros de *agua de conductividad,* de una conductividad de 0,1 a 0,2 $\times$ 10^{-6} mho/cm (mho recíproco de ohm) : aumentará su conductividad hasta llegar a la del agua de equilibrio (0,8-1,0 $\times$ 10^{-6} mho/cm) dejándola expuesta al aire, a menos que se tomen precauciones especiales para evitar la disolución del dióxido de carbono. Se obtienen resultados similares con las resinas "Amberlite 1R-120" *Rohm y Haas* y "Amberlite 1Ra-400" **, que deben emplearse recién regeneradas; un volumen de 30-50 ml de las resinas, colocado en un

* De la Permutit Company. Ltd., Gunnersbury Avenue, London, W, 4, England; se pueden usar estas resinas regeneradas.

** De la Rohm y Haas Company, The resinous Products Division, Washington Square, Philadelphia 5, Pa., U.S.A.

tubo Pyrex de 30 cm de largo y alimentado con agua destilada, hervida antes, produce muchos centenares de litros de agua de conductividad (C. W. Davis y C. H. Nancollar, 1950).

D. Material de vidrio. Se deben emplear aparatos de vidrio de buena resistencia química para evitar que se introduzcan impurezas durante el análisis. En la mayoría de los casos se puede emplear vidrio Pyrex (*un vidrio al boro-silicato*), o el vidrio de Chance's Hysil *. Como regla general, no se debe calentar el material de vidrio a llama directa; conviene interponer entre la llama y el recipiente de vidrio, una tela metálica, preferentemente con amianto en la zona central.

Los *vasos de precipitados* más convenientes para el uso corriente tienen pico **, porque *a)* facilita el verter líquidos, *b)* el pico permite mantener una varilla de vidrio en el vaso de precipitados cubierto por un vidrio de reloj, y *c)* el pico forma una salida para el desprendimiento de gases y vapores cuando el vaso está cubierto con vidrio de reloj. Se elegirá el tamaño del vaso según el volumen de líquido que deba contener. Los tamaños más convenientes son los de 250-600 ml. Para evaporar líquidos de elevado punto de ebullición, como por ejemplo ácido sulfúrico, es preferible un vaso de precipitados bajo y ancho (del tipo Chance's Baco).

Los *frascos o vasos cónicos* o de Erlenmeyer de 200-500 ml de capacidad, tienen numerosas aplicaciones, por ejemplo en volumetría, para efectuar titulaciones, etc.

Los *embudos* deben tener un ángulo de 60° ***. Los tamaños más útiles para el análisis cuantitativo son los de 5,5; 7 y 9 cm de diámetro. El vástago debe tener un diámetro interno de unos 4 mm y no más de 15 cm de largo. Un embudo de vástago corto y ancho es de utilidad para llenar buretas e introducir sólidos en matraces aforados.

E. Material de porcelana. Se emplea, en general, porcelana para operaciones en las que los líquidos calientes deben permanecer un tiempo prolongado en contacto con el recipiente. Son más resistentes a las soluciones, particularmente las alcalinas, que los de vidrio; esta resistencia depende principalmente de la calidad del esmalte. Para evaporaciones se emplean *cápsulas* poco profundas, con pico; las cápsulas de porcelana con pico, de fondo plano, con mango, son muy convenientes para ciertos usos.

---

* Por su resistencia química es aconsejable el vidrio Schott-Jena y por su resistencia térmica y mecánica el Pyrex o el Duran-Jena. *(N. del T.)*

** Se los denomina: los cilíndricos altos, de Berzelius y los bajos, de Griffin; los cónicos de boca ancha (sin cuello), de Phillips y los de boca angosta, de Erlenmeyer. *(N. del T.)*

*** En la actualidad, se dispone de embudos con ángulo de 58°, son más prácticos para la preparación de filtros. *(N. del T.)*

Los *crisoles* de porcelana se emplean con mucha frecuencia para calcinar precipitados y calentar pequeñas porciones de sólidos, porque resisten satisfactoriamente temperaturas altas y porque son baratos. No se pueden efectuar ciertas operaciones en crisoles de porcelana, como: fusiones de carbonato de sodio u otras sustancias alcalinas, ni tampoco evaporaciones con ácido fluorhídrico, pues resultan atacados fuertemente. La porcelana también es atacada algo por el pirosulfato de potasio en fusión.

F. Material de sílice fundida o cuarzo *. Hay aparatos de sílice traslúcida y de sílice transparente. Los aparatos de sílice traslúcida son mucho más baratos y se pueden emplear en muchos casos en lugar de los transparentes. Las ventajas del material de sílice son: *a)* resiste a los cambios bruscos de temperatura, debido a su pequeño coeficiente de dilatación; *b)* no es atacado por ácidos a alta temperatura, excepto el fluorhídrico y el fosfórico; y *c)* es más resistente que la porcelana en las disgregaciones con pirosulfato de potasio. Las principales desventajas de la sílice son: *a)* es atacada por soluciones alcalinas y particularmente por álcalis y carbonatos en fusión; *b)* es más frágil que el vidrio común, y *c)* para calentarse o enfriarse requiere mucho más tiempo que el material de platino.

G. Material de platino. Este tema se ha tratado ampliamente en la Secc. *II, 37;* pero debe recordarse la resistencia de los aparatos de platino a las fusiones con carbonato de sodio y/o potasio y a las evaporaciones con ácido fluorhídrico y otros ácidos **. Su conductividad térmica es una gran ventaja: un crisol de platino calentado al rojo, colocado en un desecador para que se enfríe, a los pocos minutos está en condiciones de ser pesado.

H. Material de plata. En el laboratorio, los crisoles y cápsulas de plata se usan principalmente para evaporaciones de soluciones alcalinas y para disgregaciones con hidróxidos alcalinos; en este último caso, la plata es algo atacada. La plata funde a 960°C y, por eso, se debe tener cuidado cuando se calienta sobre llama directa.

I. Material de níquel. Los crisoles y cápsulas de níquel se emplean para fusiones con hidróxidos alcalinos y con peróxido de sodio. En la fusión con peróxido, se contamina el material fundido con níquel; pero esto, corrientemente, no es un incon-

* Es común denominarlos indistintamente, de sílice o de cuarzo. *(N. del T.)*

** En realidad, deben evitarse mezclas como, por ejemplo, de ácido clorhídrico y ácido nítrico (agua regia), que ataca rápidamente el platino. Sin embargo se pueden efectuar evaporaciones de ácidos oxidantes y de mezclas de ácidos nítrico y sulfúrico. *(N. del T.)*

veniente. No existe ningún metal que resista, en absoluto, al peróxido de sodio fundido. No deben usarse aparatos de níquel cuando se los deba pesar, después del calentamiento, pues al calentarlo al aire el níquel se oxida.

J. Material de hierro. Los crisoles de hierro pueden substituir a los de níquel en las fusiones con peróxido. No son tan durables pero son mucho más baratos.

K. Material de bakelita. Como el ácido fluorhídrico no ataca la bakelita, se pueden usar embudos, probetas, etc., hechos de este material, para trabajar con ácido fluorhídrico en frío.

L. Agitadores. Son varillas de vidrio de 3-5 mm de diámetro y de largo conveniente. Ambos extremos, se redondean a la llama de Bunsen o de soplete. El largo del agitador está determinado por el tamaño y la forma del recipiente en que se le emplea: en vasos de precipitados, puesto en posición diagonal, debe sobresalir 3-5 cm por encima del borde. La "varilla con goma" *(policeman)*, es una varilla de vidrio con un trozo de tubo de goma (de aproximadamente 3 cm), bien ajustado, en uno de sus extremos; se emplea para desprender partículas de precipitados adheridas al recipiente que no se pueden sacar con chorros de líquido de la piseta; como regla general, la varilla con goma no debe ser empleada para agitar ni se la debe dejar en la solución.

M. Varillas reguladoras de ebullición. Los líquidos en ebullición y de los que deben eliminarse por ebullición, gases como el sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, etc., pueden ser preservados del sobrecalentamiento y restallidos empleando una varilla reguladora de ebullición (fig. 42). Es un tubo de vidrio cerrado aproximadamente a 1 cm de la boca en el extremo que se introduce en el líquido. Cuando al final de la operación se retira la varilla reguladora, se saca el líquido que queda en el extremo abierto, se sacude la varilla, y luego se lava con un chorro de agua de piseta. No debe usarse en soluciones que contengan precipitados.

N. Desecadores El desecador común, tipo Scheibler (Fig. 43, A), se usa para mantener un ambiente seco para el material afectable por la humedad o el dióxido de carbono. La sustancia desecante (en trabajos elementales es usual el cloruro de calcio anhidro *) se coloca en el compartimiento inferior y en el superior los crisoles, pesa-filtros, etc.

* Es preferible emplear cal viva, triturada en pequeños trozos de 2-5 mm, separándose el polvo con un tamiz apropiado. La cal está hidratada cuando los trozos pequeños se desmenuzan; se coloca entonces una carga nueva. *(N. del T.)*

En los desecadores pequeños, se usa un soporte hecho con un triángulo de sílice con los extremos de alambre doblados de modo que queden perpendiculares al plano del triángulo, y lo suficiente hacia afuera para que presionen sobre las paredes y

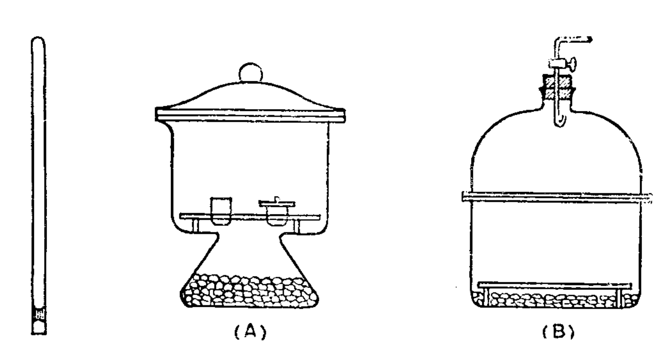


Fig. 42. Fig. 43.

el fondo del compartimiento, y así, se mantenga firme. En los desecadores grandes se usa como soporte, una placa de porcelana (Fig. 43, A con aberturas para colocar crisoles. La placa de porcelana se debe acuñar contra las paredes, si fuera nenecesario, con un corcho o algún material. El borde esmerilado del desecador debe estar ligeramente cubierto con vaselina blanca o alguna grasa especial, para conseguir un cierre hermético al aire; no debe usarse demasiada grasa, pues la tapa podría resbalar.

Cuando se coloca en el desecador un objeto caliente, antes de poner la tapa debe dejarse transcurrir unos 5-10 segundos para que el aire se caliente y se expanda. Al sacar el objeto, debe correrse la tapa muy gradualmente para evitar una entrada brusca de aire, debido a la depresión que existe, a causa del enfriamiento del gas contenido en el desecador que se había dilatado al calentarse; así, se evita que una rápida corriente de aire pueda arrastrar el precipitado fuera del crisol.

El desecador se emplea, también, para el secado intenso de sustancias sólidas, sea para analizarlas o con otros fines. Un modelo muy conveniente de desecador al vacío es el de la Fig. 43. B; es de vidrio grueso y debe ser ensayado por los fabricantes. Las sustancias sólidas, en polvo fino, se distribuyen en una capa delgada sobre un vidrio de reloj o una cápsula de Petri para que tengan expuestas una superficie grande y se las seca en desecador al vacío. El secado es así mucho más rápido que en el desecador común de Scheibler. Se encuentran en el comercio desecadores Pyrex comunes y para vacío. Son de vidrio Pyrex grueso, y tienen mayor resistencia mecánica y térmica

que los fabricados con vidrio común. Los desecadores de vidrio Phoenix (un vidrio resistente al calor *) son más baratos que los de Pyrex, y satisfactorios para uso general; las distintas partes son normalizadas y se pueden adquirir por separado.

Es muy práctico un modelo relativamente nuevo de desecador fabricado enteramente de aluminio ("desicooler" Fisher)**. Tiene un soporte con tres orificios para crisoles de tres tamaños y emplea alúmina activada como desecante (el empleo de otros desecantes puede corroer el aluminio). La carga de alúmina es de unos 60 g, y puede ser reactivada por simple calentamiento a 175°C, cuando ha perdido su poder desecante. Este desecador es de gran utilidad para los estudiantes porque es irrompible y barato. Se fabrican desecadores de aluminio más grandes (de 11,4 cm y también de 20,3 cm de diámetro) de construcción más sólida.

El desecante empleado más comúnmente es el cloruro de calcio fundido, granulado; un tamaño conveniente es el que pasa por malla nº 3 (6,35 mm) y es retenido por la nº 8 (2,38 mm); pero frecuentemente se emplea en terrones fundidos, que son más baratos. En cuanto al denominado cloruro de calcio anhidro (el hidrato cristalizado no se puede usar como desecante) no es un desecante muy eficiente, pues, con frecuencia contiene un cuarto de molécula de agua o más; pero es satisfactorio para muchos usos. El pentóxido de fósforo es el más poderoso de los desecantes conocidos; se lo emplea cuando es absolutamente necesario, y debe ser renovado tan pronto como se forme una costra en su superficie. El ácido sulfúrico concentrado es mejor que el cloruro de calcio; deben agregársele pequeños trozos de pómez, vidrio roto o bolitas de vidrio, que no deben cubrirse totalmente, para evitar el peligro de salpicar el fondo de los objetos puestos en el desecador con ácido; se debe reemplazar el ácido cuando pierda la concentración adecuada ***. No se debe secar yodo resublimado sobre ácido sulfúrico.

El perclorato de magnesio anhidro (anhidroma o dehidrita) y el perclorato de magnesio dihidrato tienen amplia aplicación como desecantes; son relativamente caros para usarlos en los desecadores; el primero es muy empleado para la absorción de agua en análisis cuantitativo. La anhidrona compite con el pentóxido de fósforo en su poder desecante; puede absorber un 50 % de su peso de agua, y se la puede regenerar. El sulfato de calcio anhidro (conocido en el comercio en su forma

* Provisto por Jencons (Scientific), Ltd., Rosebank Way, Acto, Londres, W 3, Inglaterra.
** De la Fisher Scientic Co., Pittsburgh, Pa., EE. UU.
*** Conviene que el ácido sulfúrico concentrado contenga disuelto sulfato de bario para que se reconozca fácilmente si ha perdido su concentración apropiada, al precipitar sulfato de bario. *(N. del T.)*

porosa con el nombre de *drierita*) es un desecante muy útil y relativamente barato. El poder desecante de diversas sustancias figura en la tabla VI.

TABLA VI. DESECANTES. PODER DESECANTE COMPARATIVO

DESECANTE	*Agua residual mg/l de aire*	DESECANTE	*Agua residual mg/l de aire*
Cu SO_4	2,8	KOH (barritas)	0,014
Zn Cl_2 (barritas)	1,0	Al_2 O_3	0,005
Ca Cl_2 (gran. "anh." técn.)	1,5	Ca SO_4 (*drierita*)	0,005
Na OH (barritas)	0,8	H_2SO_4	0,003
Gel de sílice	0,03	Ca O	0,003
$Mg(ClO_4)_2$ $2H_2O$	0,03	$Mg(ClO_4)_2$ anhidroma o dehidrita)	0,002
		Ba O	0,0007
		P_2 O_5	0,00002

Observando la tabla, resulta evidente que una sustancia higroscópica, como la alúmina calcinada, no se debe dejar enfriar sobre cloruro de calcio anhidro; se debe emplear un desecante más poderoso, como por ejemplo, la anhidrona.

O. Papeles reactivos. Con el desarrollo de métodos más refinados de análisis cuantitativo, resulta anticuado el empleo de papel de tornasol como único indicador para establecer la acidez o la alcalinidad de las soluciones. En el comercio se pueden adquirir tiras de papel indicador, formando pequeños libros o en tubos de vidrio con tapón de corcho. Los más comunes son (entre paréntesis los límites de *p*H) : azul de timol (1,2-2,8) ; azul de bromofenol (2,8-4,6) ; rojo congo (3,0-5,0) ; verde de bromocresol (3,8-5,4) ; rojo de metilo (4,2-6,3) ; rojo de clorofenol (5,2-6,6) ; púrpura de bromocresol (5,2-6,8) ; azul de bromotimol (6,0-7,6) ; rojo de fenol (6,8-8,4) ; fenolftaleína (8,6-10,2) y timolftaleína (9,3-10,5).

Hay papeles indicadores de intervalo amplio o "universales" *, que dan el *p*H desde 1-2 hasta 10, con una aproximación de 1-2 unidades de *p*H. Los papeles indicadores B.D.H. o Johnsons de "intervalo estrecho" permiten determinar el *p*H con una aproximación de 0,2 unidades. Se suministran tablas de colores para los distintos papeles indicadores. Con el uso de papeles indicadores "universales" ya no se deben emplear

* Fabricados en Inglaterra por British Drug House, Ltd., Poole, Dorset y Johnsons de Hendon, Ltd., Hendon Way, Londres, N. W. 4. Los papeles indicadores para *p*H "Alkacid" de la Fisher Scientific Co., Pittsburgh, EE. UU., son similares a los anteriores.

más los términos: fuertemente ácido, débilmente ácido, fuertemente alcalino o débilmente alcalino; sino, debe darse directamente el *p* H.

P. Centrífuga. Una centrífuga eléctrica pequeña, es un aparato útil en un laboratorio analítico. Se emplea, por ejemplo, para separar el líquido madre de las sales recristalizadas, para separar precipitados difíciles de filtrar y para el lavado de ciertos precipitados por decantación (ver Secc. *IX, 3, K*).

II, 11. Reactivos. — En el análisis cuantitativo, deben emplearse reactivos de alta pureza. Generalmente, se emplea reactivo para análisis, p.a. *. En Inglaterra, los reactivos de la British Drug Houses Ltd. y de la Hopkin and Williams, Ltd., cumplen con las especificaciones dadas en el manual, "*AnalaR*" - *Standards for Laboratory Chemicals* (cuarta edición, 1949). En Estados Unidos de N.A. la American Chemical Society Committee on Analytical Reagents ha establecido normas para ciertos reactivos **, y los fabricantes (por ejemplo, Mallinckrodt, Merk, J. T. Baker y Colemand and Bell) los proveen identificados con: "Conforms to A.C.S. Specifications". Además, estos fabricantes venden productos químicos de alta pureza no incluídos en las especificaciones A.C.S., y cada envase de estos reactivos, *para análisis con certificado*, lleva un marbete en el que figura el análisis químico del reactivo con el contenido o el límite máximo de ciertas impurezas.

Se debe recordar que el certificado que figura en el frasco no es una garantía infalible de la pureza de un reactivo químico, por las siguientes razones:

(I) Ciertas impurezas pueden no haber sido investigadas por el fabricante.

(II) A pesar del cuidado puesto al envasarlas, accidentalmente se pueden introducir materiales extraños: polvo, pequeños trocitos de corcho, papel, etc.

(III) El reactivo pudo haberse contaminado después de su adquisición, por haberlo dejado destapado durante algún tiempo expuesto al ambiente del laboratorio o por que vuelve al frasco una porción no usada del reactivo.

(IV) En el caso de un reactivo sólido, puede no estar suficientemente seco, por deficiente secado por parte del fabricante, o por haberse humedecido durante el almacenaje y/o por ser deficiente el cierre del tapón.

Sin embargo, si el reactivo se adquiere a una firma de repu-

* En inglés: *analytical reagent*, A. R.; en latín medieval: *pro-analysis*, p. a. *(N. del T.)*

** *Specifications for Analytical Reagents*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1941; completado en *Ind. Eng. Chem., Analytical Edition*, 1944, *16*, 281; *Analytical Chemistry*, 1947, *19*, 210; ver también *Reagent Chemicals A. C. S. Specifications*, 1950.

tación y se cumplen las precauciones siguientes: *a*] el frasco debe estar abierto tan sólo el tiempo que sea absolutamente necesario, y *b)* no debe volver el reactivo al frasco, después que se lo ha sacado del mismo— se reduce considerablemente la probabilidad de errores provenientes de algunas de las causas mencionadas. Los reactivos líquidos se deben verter directamente del frasco; nunca se debe introducir una pipeta en el frasco del reactivo. Debe cuidarse que no se contamine el tapón del frasco del reactivo. Cuando se vierte líquido de un frasco, el tapón no se debe colocar nunca sobre el estante o sobre la mesa de trabajo; algunos químicos mantienen el tapón entre dos dedos de la mano derecha de modo que el tapón quede dirigido hacia el dorso de la mano. La manera correcta para extraer un reactivo depende de la naturaleza de la sustancia que sea; en el texto se dan detalles sobre la técnica a seguir. En casos de duda sobre la pureza del reactivo, pueden determinarse, mediante normas de análisis *, las impurezas que puedan motivar errores en las determinaciones. No todos los reactivos empleados en el análisis cuantitativo pueden adquirirse con la pureza necesaria; los productos más puros que se pueden adquirir comercialmente se deben purificar, si es necesario, por métodos debidamente probados, algunos de los cuales se verán más adelante.

La concentración de las soluciones de los reactivos, se puede dar en el sistema molar, o sea, el número de moles que contiene 1 litro de solución, o también pueden expresarse en equivalentes gramos por litro de solución, es decir, dar la normalidad; pero en esta forma hay casos dudosos, pues el equivalente gramo de la sustancia puede depender de la reacción en que intervengan (ver Secc. *I, 23*). Todos los frascos de soluciones de reactivos deben conservarse escrupulosamente limpios, en especial, alrededor del cuello y la boca. El tapón no se colocará nunca sobre la mesa; sino se mantendrá entre los dedos o se colocará sobre un vidrio de reloj, limpio; se lo volverá a su frasco inmediatamente después que se haya sacado la solución reactivo **.

II, 12. Purificación de sustancias. — El espacio disponible permite tratar sólo algunos de los métodos más importantes de purificación que puedan emplearse en la práctica.

A. Recristalización de sustancias sólidas. Es el más común

* Ver, por ejemplo, J. Rosin, *Reagents Chemicals and Standards.* Van Nostrand, Segunda edición, 1946.

** Cuando se han de verter reactivos líquidos, por ejemplo, ácidos sulfúrico, nítrico, etc., directamente del frasco, es conveniente que la etiqueta quede hacia arriba, para evitar que se deteriore. *(N. del T.)*

de los métodos de purificación; el solvente más usado es el agua. Un peso conocido de la sustancia sólida se disuelve en un volumen de agua como para obtener una solución saturada, o casi saturada, a la temperatura de ebullición; se puede efectuar la disolución en un vaso de precipitados, un frasco cónico o una cápsula de porcelana.

La solución se filtra en caliente por un papel de filtro plegado, en un embudo de vástago corto, y se recoge en un vaso de precipitados; así se separa el material insoluble que es una impureza frecuente. Si la sustancia cristaliza en el embudo, debe filtrarse con un embudo para filtración en caliente, que tiene la porción cónica del embudo rodeada por un recipiente de cobre, de doble pared, que contiene agua que se puede calentar con un Bunsen colocado debajo de una saliente cilíndrica en comunicación directa con la camisa de cobre, o mejor, calentando el embudo eléctricamente. El filtrado límpido, caliente, se enfría rápidamente por inmersión en una cápsula con agua fría o con una mezcla de hielo y agua, según sea la solubilidad de la sustancia sólida; la solución se agita continuamente para facilitar la formación de cristales pequeños que ocluyen menor cantidad de agua madre. Los cristales se separan del agua madre, por filtración. Diversos embudos que se pueden emplear para este fin se muestran en la fig. 44: *a)* embudo de Buchner, de porcelana común; *b)* embudo de Buchner de vidrio Jena, con ranuras*, sobre cuya placa se coloca una, o mejor dos hojas de papel de filtro de buena calidad; se prefiere el embudo de Jena porque es transparente y permite ver si está limpio; *c)* embudo de Buchner Pyrex con placa filtrante de vidrio; no requiere papel de filtro; se pueden filtrar soluciones fuertemente ácidas y *débilmente alcalinas***. En to-

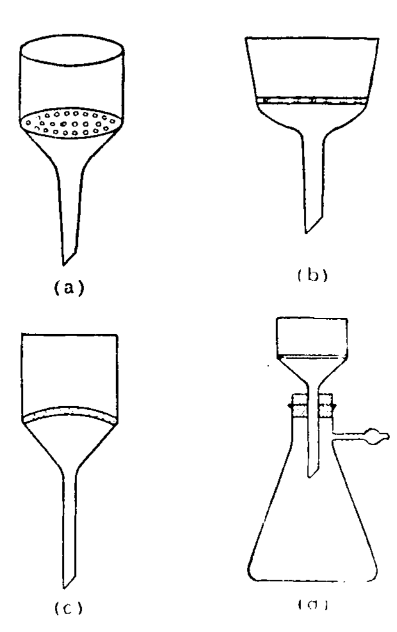


FIG. 44.

---

* Las ranuras son preferibles a los orificios, pues, es más difícil, o casi imposible, que se rompa el papel de filtro. *(N. del T.)*

** Es muy útil para la filtración de soluciones que atacan el papel de filtro, además de las citadas, fuertemente ácidas, las de permanganato y "licor de Schweizer", solución de hidróxido tetramincúprico, que disuelve la celulosa. *(N. del T.)*

dos los casos, el embudo de tamaño apropiado, se adapta a un frasco para filtración al vacío con tubuladura lateral *d)*, y se filtra por succión conectándolo a una bomba, o a una tubería de vacío. La sustancia sólida se puede prensar sobre el embudo mediante un tapón grande de vidrio, para separar la solución madre por succión, lo más posible, y luego lavar con pequeñas porciones del solvente para eliminar la solución madre remanente. La sustancia sólida, recristalizada, se seca sobre vidrios de reloj a temperatura ambiente o a una mayor si lo permite la sustancia; debe, naturalmente, tenerse cuidado de que no la contamine el polvo del ambiente. Se describirán, más adelante, varios métodos para secar a temperaturas superiores a la ambiente. Las sustancias sólidas secadas se conservan en frascos con tapas de vidrio esmerilado. Debe tenerse presente que, a menos que se tome un gran cuidado, puede introducirse un poco de papel de filtro, empleando los embudos *a)* y *b)* y pequeñas partículas de vidrio con el *c)*, cuando se retira de ellos la sustancia sólida.

Algunas sustancias sólidas son demasiado solubles, o la solubilidad varía poco con la temperatura, en un determinado solvente, para que pueda cristalizar directamente. En muchos casos la sustancia sólida puede ser precipitada de una solución acuosa, concentrada, por adición de un líquido miscible con el agua, en la que la sustancia es menos soluble. Generalmente se emplea para este objeto alcohol, en el que muchos compuestos inorgánicos son escasamente solubles. Debe tenerse cuidado de que la cantidad de alcohol u otro solvente agregado no sea tan grande como para que también precipiten las impurezas. Por este método se pueden purificar el bicarbonato de potasio y el tártaro emético (tartrato de potasio y antimonilo).

B. Sublimación. Esta operación se emplea para separar sustancias que subliman de impurezas no volátiles. Así se purifican el yodo, el óxido arsenioso y el cloruro de amonio. Se coloca la sustancia en un crisol de porcelana; se calienta suavemente con una llama pequeña y el vapor se condensa sobre una superficie fría; puede usarse un embudo de vidrio grande con un tapón de lana de vidrio en el vástago, o de preferencia un balón que contenga agua fría.

Como en el análisis volumétrico se requiere *yodo puro*, se da a continuación la técnica para su purificación.

Se pulverizan 10 g de yodo con 4 g de yoduro de potasio, para retener el cloro o bromo como sales de potasio no volátiles, y 2 g de cal viva, para retener el agua, y se pasa la mezcla a una cápsula; se coloca un balón casi lleno con agua fría sobre

la cápsula (Fig. 45). Se calienta muy suavemente hasta que se haya sublimado una cantidad suficiente de yodo en el fondo del balón y se lo retira con el yodo que tiene adherido. Se reemplaza el agua caliente del balón por agua fría, con lo que se contrae algo el vidrio y toda la costra se puede separar, raspando con una varilla limpia de vidrio, recogiendo sobre un vidrio de reloj. Se rompen los trozos grandes y se repite la sublimación sin agregar más yoduro de potasio. Se separa el segundo sublimado como antes y se pulveriza el yodo en un mortero de vidrio. Se seca en un desecador que contenga cloruro de calcio; no debe haber grasa en la parte interior del secador, porque el vapor de yodo ataca la grasa formando yoduro de hidrógeno.

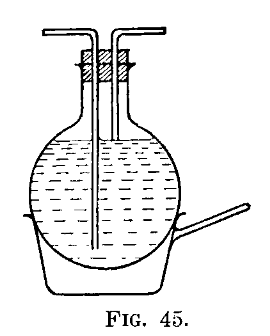


FIG. 45.

II, 13. Aparatos para calentamiento. — *A. Baños de vapor o bañomaría.* Se usan para la evaporación lenta de líquidos, digestión de precipitados, etc. El más simple es un vaso de precipitados, con pico, en que se hierve agua; el recipiente, comúnmente cápsula, se apoya sobre el borde del vaso.

El modelo que generalmente se emplea es un recipiente de cobre, lleno hasta casi la mitad, que se calienta con un mechero de Bunsen. En la parte superior tiene una serie de arandelas de chapas de cobre, de diámetros decrecientes de modo que se puedan introducir recipientes de distintos tamaños. Si el bañomaría es grande, en la parte superior tiene una chapa con aberturas de diversos tamaños y cada abertura lleva una serie de arandelas concéntricas o una tapa individual; así se pueden calentar recipientes de varias dimensiones al mismo tiempo.

Conviene agregar al bañomaría un dispositivo para nivel constante, para eliminar el peligro de que quede seco, con el sobrecalentamiento consiguiente. En algunos laboratorios de fábrica, el bañomaría está conectado a la tubería de vapor. Hay bañomaría con calefacción eléctrica, provistos de interruptor automático, con lo que se evitan los sobrecalentamientos si falla el suministro de agua.

B. Estufas de vapor. Las estufas de vapor son comúnmente de cobre y, excepto la puerta, de doble pared. La caja, formada por la doble pared, se llena de agua hasta un cuarto de la altura y se calienta con un mechero. El agua se mantiene en ebullición suave y se condensa el vapor mediante un refrigerante apropiado retornando el agua a la estufa. En muchos labora-

torios, se calientan las estufas de vapor y simultáneamente se destila agua en una estufa-destilador. La temperatura interior de la estufa de vapor no excede, comúnmente, de 90-95°C.

C. Estufas eléctricas. El modelo más conveniente es la estufa de secado con calefacción eléctrica y termorregulador, que funciona desde temperatura ambiente, hasta unos 250-300°C. Son relativamente económicas y deben formar parte del laboratorio de análisis. Se regula la temperatura a ± 1-2°C. Se emplean principalmente para secar precipitados o sustancias sólidas a temperaturas relativamente bajas.

D. Hornos de mufla. Un laboratorio bien equipado debe disponer de un horno de mufla calentado eléctricamente. La temperatura máxima es de unos 1200°C; en lo posible, debe estar provisto de una termocupla. Las muflas calentadas a gas, se pueden usar, pero no son tan convenientes en la práctica; la temperatura máxima es de cerca de 1000°C *.

E. Planchas. En el laboratorio químico es casi indispensable una plancha calentada eléctricamente y con preferencia para tres graduaciones: "Bajo", "Medio" y "Alto". Para protegerlos de los humos, vapores y derrame de líquidos corrosivos, los elementos calefactores y los conductores internos deben estar totalmente cubiertos. Un modelo rectangular para tres temperaturas es particularmente apropiado para efectuar evaporaciones simultáneas **.

F. Baños de aire. Para secar sustancias sólidas y precipitados hasta 250°C, cuando se desprenden ácidos u otros vapores corrosivos, no se deben usar estufas eléctricas. Un baño de aire se construye con un recipiente cilíndrico de metal (cobre, hierro o níquel) con las paredes laterales y el fondo revestido con dos planchas superpuestas de amianto de unos 3 mm de espesor; es conveniente sumergir el amianto en agua antes de colocarlo. La tapa es una plancha de amianto de unos 6 mm de espesor, con un orificio para introducir un termómetro sostenido por un tapón. En el interior del baño se coloca un triángulo de sílice cuyos extremos de alambre se doblan de modo que sirvan de apoyo a un vidrio de reloj, etc. Se calienta con

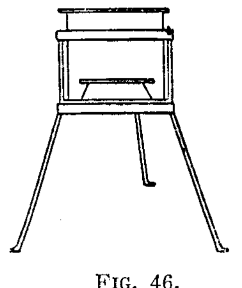


FIG. 46.

* En el comercio se encuentran dos excelentes tipos de hornos de mufla calentados a gas (I) el modelo de Gas, Light and Coke Co., de la Baird and Tatlock (London, Ltd., Freswater Road, Chadwell Heath, Essex, y (II) el modelo Fletcher, Russell and Co., Ltd., Warrington.

** Hay planchas de temperatura regulable, por ejemplo: plancha Limberg, de origen norteamericano; en el país se fabrican modelos similares. *(N. del T.)*

llama de Bunsen protegida de corrientes de aire; se puede mantener la temperatura a ± 2-3°C. Un baño de aire similar, pero con paredes de vidrio resistentes al calor (Fig. 46) tiene la ventaja que permite ver el interior.

El *radiador* es un modelo de baño de aire, muy útil para la evaporación rápida de líquidos (incluso el ácido sulfúrico concentrado) entre amplios límites de temperatura y también para la deshidratación de numerosas sustancias sólidas. Se lo construye de chapa de hierro o de níquel y tiene forma de cono truncado (Fig. 47, A)); la base B, también de níquel o de hierro, o mejor de platino, se fija al cono doblando los dientes del borde del uno sobre la muesca del otro. Un tamaño conveniente es 7 cm de altura, 7 cm de diámetro en la parte superior y 5 cm en la base. Un triángulo de sílice, porcelana o platino se suspende en el interior del radiador, haciendo tres ranuras estrechas hasta una altura conveniente de la base, y se pasan los extremos de alambre del triángulo a través de ellas (fig. 47, C), o bien, los extremos de alambre, se doblan sobre el borde superior del radiador *. El crisol o la cápsula a calentar se apoya sobre el triángulo. El radiador se coloca sobre un trípode y se calienta directamente con un mechero; también se lo puede calentar sobre la plancha.

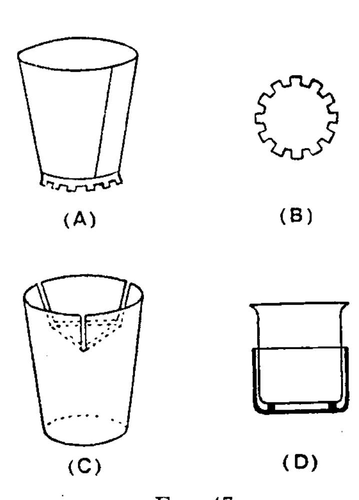


FIG. 47.

Así se obtienen evaporaciones rápidas sin restallidos. Para evaporaciones muy rápidas, se coloca, sobre el radiador, un anillo de metal cuya abertura sea algo mayor que la boca del crisol.

Un dispositivo similar es el de J. J. Moroney, constituído por un cilindro de metal, comúnmente aleación de aluminio; la parte inferior del fondo lleva tres pequeñas salientes sobre las que se asienta el vaso de precipitados. Entre el vaso y el evaporador, sólo hay un pequeño espacio libre (Fig. 47, D). De ese modo, se calientan, igualmente, las paredes y el fondo del vaso, y como hay tres puntos calientes sobre el fondo, en esos lugares se forman las burbujas, al hervir. Se eliminan,

* El radiador para crisol de Hillebrand-Villard, hecho de una sola pieza de metal monel se puede adquirir en la Central Scientific Co., 1700 Irving Park Blvd., Chicago, EE. UU.

así, el sobrecalentamiento general del fondo y el restallido. El evaporador de Moroney se puede adquirir en el comercio *; elimina el restallido que se experimenta en la evaporación de soluciones concentradas, o hidróxidos, ácido sulfúrico y soluciones que contienen precipitado.

II, 14. "Muestreo" de sólidos. — Mediante el muestreo se obtiene, de una gran cantidad de material, una porción relativamente pequeña, *la muestra*, representativa de la composición del material que se muestrea. Es una operación de gran importancia puesto que, si no se realiza satisfactoriamente, el análisis carece de valor.

Si el material es más o menos homogéneo, el muestreo es relativamente simple. Si el material es voluminoso y heterogéneo, el muestreo debe efectuarse con gran cuidado y experiencia, y el método depende de cada caso particular. Una exposición detallada de los métodos de muestreo está fuera del alcance de esta obra **.

El principio fundamental del muestreo de una partida de material a granel —como la carga de un vagón de carbón de piedra o de mineral de hierro— es tomar un gran número de porciones, en forma sistemática, de diferentes partes, y después mezclarlas. Esta muestra grande de todo el material que se muestrea se muele mecánicamente, si fuere necesario; después se traspala a una pila cónica. Cada traspalado debe caer sobre el ápice del cono y el operador debe caminar alrededor del cono a medida que traspala para asegurar una distribución más uniforme. Entonces se aplasta el vértice del cono hasta obtener una capa de poco espesor; se divide en cuatro cuadrantes aproximadamente iguales. Se toman entonces dos cuartos opuestos, se mezclan para formar una pila cónica más pequeña y, como antes, se cuartea. Esta operación se repite hasta que se obtiene una muestra de peso conveniente (200-300 g). Entre uno y otro cuarteo, se efectúa, cuando fuere necesario, una molienda.

Si la cantidad de material es de unos 2-3 kg o menor, la mezcla se puede llevar a cabo por el método denominado de "mesa". El material finamente dividido, se desparrama sobre la parte central de una hoja suficientemente extensa de hule o de otro material similar. Cada esquina de la hoja se lleva,

---

* De la Fisher Scientific Company, Pisttburg, EE. UU.

** Pueden consultarse varias publicaciones de la British Standards Institution, las British Standards Specifications, nº 403 de 1930, que trata del muestreo de combustibles e incidentalmente algunos principios generales del muestreo; y también, las referencias sobre el tema, en Hillebrand and Lundell, *Applid Inorganic Analysis*, 2ª edición, p. 52 (J. Wiley and Sons, 1953), en W. W. Scott y N. H. Furman, Standard Methode of Chemical Analysis, vol. II, p. 5 (5ª edición, 1939) y en H. H. Villard and H. Diehl, *Advanced Quantitative Analysis*, págs. 17-28 (Van Nostrand, 1943).

Es de mucho interés el capítulo sobre muestreo de *Handbook of Mineral Dressing*. Arthur F. Taggart. Ed. J. Wilegand Sons. N. Y. (1945).

sucesivamente, levantándola lo menos posible, hasta superponerla sobre la esquina diagonalmente opuesta; así las partículas se deslizan o ruedan las unas sobre las otras y las que se encuentran más abajo son llevadas arriba para homogeneizar la mezcla. Se lleva, entonces, la muestra a la zona central de la hoja; se la extiende y *cuartea.* Se repite el mezclado y el cuarteo hasta que se tenga una muestra pequeña y suficiente en exceso para efectuar su análisis. La muestra final para el laboratorio, que comúnmente es de 25-200 g, se conserva en frasco de cierre hermético.

Para el muestreo de metales y aleaciones se perfora con taladros, preferentemente la parte central de una porción representativa del material; debe tomarse *todo* el material extraído, porque el polvo fino puede ser de composición diferente de las virutas más dúctiles.

Antes de efectuar el análisis de la muestra representativa, comúnmente se la seca, *a constancia de peso,* a 105-110°C, o, si fuere necesario, a otra temperatura más alta. Si se efectúa el secado previo de la muestra los resultados del análisis se refieren a muestra "*seca*", es decir, a material secado a temperatura especificada. Se puede también efectuar el análisis empleando la muestra húmeda original, determinar la pérdida de peso por secado, "humedad", y referir los resultados a muestra húmeda y/o muestra seca; estos valores sólo tienen un significado real, si el material no es muy higroscópico y si no se produce ninguna transformación química, salvo la pérdida de agua.

En las prácticas de análisis cuantitativo, que se consideran en esta obra, las muestras que se suministran son, comúnmente, muestras analizadas cuidadosamente, finamente molidas y perfectamente homogeneizadas.

II, 15. Trituración y molienda. — Cuando el material es duro (por ejemplo, una muestra de roca), primero se lo tritura en pqueños trozos sobre una plancha de acero duro, con un martillo. Se evita la pérdida de fragmentos rodeando la plancha con un reborde o anillo de acero, o de algún otro modo. Los pequeños trozos se pueden romper en un *mortero de "percusión"* (también denominado mortero para "diamante")* (fig. 48). El mortero y la mano son de acero duro de herramienta (al tungsteno). Uno o dos trozos poqueños del material se ponen en el mortero y se golpea suavemente con

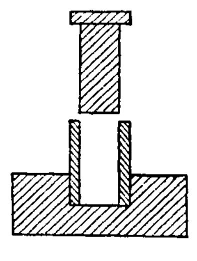


FIG. 48.

* Conocido también con el nombre de mortero de Abich o de Plattner. *(N. del T.)*

un martillo sobre la mano del mortero hasta que el material quede reducido a polvo grueso. Todas las sustancias duras pueden tratarse en esta forma. El polvo grueso se pulveriza * por pequeñas porciones en un mortero de ágata. Un mortero de mullita ** es superior a uno de ágata; la mullita es un material cerámico homogéneo, más duro, más resistente al desgaste por "abrasión" y menos poroso que el ágata. Un mortero y mano de zafiro sintético (compuesto de óxido de aluminio puro especialmente preparado) es extremadamente duro (comparado con el carburo de tungstno) y muele materiales que no se pueden pulverizar bien los morteros metálicos o cerámicos.

II, 16. Disolución de la muestra. — La mayoría de las muestras que se emplean en la enseñanza del análisis cuantitativo elemental, son solubles en agua o en ácidos diluídos. Sin embargo, puede ocurrir que para disolver las muestras de ciertas rocas, minerales metalíferos, algunas aleaciones, etc., deban ser tratadas con varios reactivos. El análisis cualitativo, si no se conoce de antemano la naturaleza de la muestra, indica cuál es es el mejor procedimiento. Cada caso debe ser considerado en particular; por esto, no se pueden dar indicaciones generales. Pero, se puede tratar como casos típicos la técnica experimental de la disolución de una muestra en agua o en ácidos y la disgregación de sustancias insolubles.

La muestra se pesa, se pone en un vaso de precipitados, se cubre con un vidrio de reloj cuyo diámetro no debe ser más de 1 cm mayor que el del vaso, con su cara convexa hacia abajo. El vaso de precipitado debe tener pico para que por la abertura salgan vapores o gases. Se vierte cuidadosamente el disolvente, escurriéndolo por una varilla de vidro cuyo extremo inferior toca la pared interior del vaso; durante la operación se desplaza el vidrio del reloj. Si mientras se agrega el disolvente se desprende gas (por ejemplo, ácidos con carbonatos, metales, aleaciones, etc.), el vaso debe mantenerse cubierto tanto como sea posible. En este caso, se vierte mejor el agregado con una pipeta o con un embudo de vástago doblado, introducido entre el vidrio del reloj y el pico del vaso, para evitar pérdidas por salpicaduras. Cuando cesa el desprendimiento de gas y la muestra está disuelta totalmente, se lava la cara inferior del vidrio de reloj, con un chorro de agua de piseta, cuidando que el agua del lavado se escurra por las paredes del vaso y no caiga directamente sobre la solución. Si fuera nece-

---

* Se dice que se *porfiriza*, expresión que indica una pulverización a polvo muy fine e impalpable. *(N. del T.)*

** Fischer Scientific Co., de Pittsburgh, EE. UU

sario calentar, para evitar pérdidas por salpicaduras y no dificultar el escape de gases, es preferible efectuar la disolución en un frasco cónico (Erlenmeyer), en cuya boca se coloca un embudo pequeño con el vástago dentro del recipiente (Fig. 49, *a*).

Con frecuencia, se debe reducir el volumen de una solución o, a veces, evaporarla totalmente hasta sequedad. Para evaporaciones rápidas se emplean recipientes anchos y chatos, que presentan una gran superficie de evaporación. Se pueden emplear vasos de precipitados bajos, de vidrio resistente (vasos de vidrio Chance, "Baco"), cápsulas de evaporación Pyrex, cápsulas de porcelana, de sílice o de platino; el material se elige según sea el posible ataque por el líquido caliente a evaporar y las determinaciones a efectuar. Las evaporaciones se efectúan a bañomaría o sobre planchas de calentamiento a baja temperatura; se debe preferir una evaporación lenta y no una por ebullición violenta, porque se pueden producir pérdidas, aún tomando las precauciones que se indicarán a continuación. Durante la evaporación, debe cubrirse el recipiente con un vidrio de reloj, de diámetro algo mayor que el del recipiente, puesto sobre un triángulo de vidrio o sobre tres varillas de vidrio, pequeñas, en forma de U, suspendidas en el borde del recipiente.

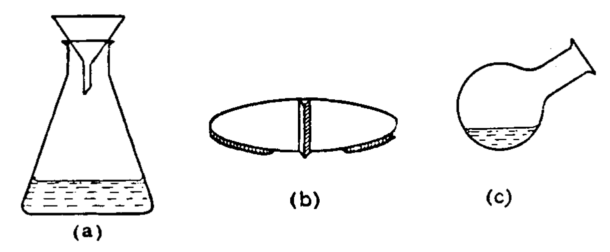


FIG. 49.

El vidrio de reloj para evaporaciones rápidas *(Fisher's "peedy-vap" beaker cover)** (Fig. 49, b) es una mejora con respecto al vidrio de reloj común, útil en las evaporaciones simples. Este vidrio de reloj es resistente y está provisto de tres nervaduras. Al final de la evaporación, las paredes del recipiente y la cara inferior del vidrio de reloj (modelo simple o modificado) deben lavarse con agua destilada y recoger el agua de lavado en el recipiente.

Para evaporaciones a ebullición se pueden emplear el frasco cónico con un embudo corto puesto sobre la boca, o un balón inclinado a unos 45° (Fig. 49, *c*) ; si se emplea el balón, las

* Fischer Scientific Co., de Pittsburgh, U.S.A.

gotas, salpicaduras, etc., del líquido, debidas a la ebullición o a la efervescencia, son retenidas, pues chocan contra las paredes del recipiente, mientras el gas y vapor escapan libremente.

Las muestras insolubles o parcialmente solubles en ácidos, se las solubiliza disgregándolas con un reactivo apropiado. Los reactivos para disgregación, fundentes, o *flujos*, usados más comúnmente, son: carbonato de sodio anhidro, empleado solo o, menos comúnmente, mezclado con nitrato de potasio o peróxido de sodio, pirosulfato de potasio o de sodio, peróxido de sodio, hidróxido de sodio o de potasio. El fundente a emplear depende de la sustancia insoluble. Se elige el material del recipiente en que se efectúa la disgregación teniendo en cuenta la muestra de que se trata y el disgregante a emplear; los crisoles de platino se emplean para fusiones con carbonato de sodio y con pirosulfato de potasio; los crisoles de níquel o de plata, para hidróxido de sodio o de potasio; los crisoles de níquel, oro, plata o hierro, para carbonato de sodio y/o peróxido de sodio; los crisoles de níquel, para carbonato de sodio y nitrato de potasio (el platino es algo atacado). Para la disgregación, se coloca una capa del fundente en el fondo del crisol y se agrega la mezcla íntima del fundente con la muestra, finamente pulverizada, llenando el crisol hasta la mitad y se lo tapa. El crisol se calienta muy gradualmente al principio, subiendo la temperatura muy lentamente hasta el punto requerido, pero no mayor, para evitar o disminuir el ataque del crisol por el fundente. Terminada la disgregación, que con frecuencia requiere 30-60 minutos, se toma el crisol con las pinzas especiales (ver Secc. *II, 37*) y se lo hace girar e inclinar de modo que el material fundido se distribuya sobre las paredes y se solidifique en una capa delgada. Esta técnica facilita el desprendimiento ulterior y la disolución del producto de la fusión. Cuando el crisol está frío se lo coloca en una cápsula de porcelana, o de platino, o en un vaso de precipitados Pyrex (según sea el fundente) y se lo cubre con agua. El recipiente se tapa con un vidrio de reloj (con preferencia del modelo para evaporaciones rápidas); si fuera necesario, se agrega ácido y se calienta a bañomaría hasta disolución del producto de fusión.

Los detalles experimentales para disgregaciones con carbonato de sodio y pirosulfato de potasio se dan en el análisis de silicatos insolubles, feldespato, etc., en Secc. *IV, 99*.

TÉCNICA DE LA VOLUMETRÍA

II, 17. Unidad de volumen. — La unidad fundamental, empleada en la medición del volumen de un líquido, es el litro. El *litro es el volumen ocupado por un kilogramo de agua a la temperatura de su máxima densidad (4°C) y sometido a la presión atmosférica normal.* Debe hacerse notar que la cantidad de agua que ocupa un litro a 4°C tiene una masa de un kilogramo y *no* un peso aparente, en el aire, de un kilogramo. El peso aparente, en el aire, de un litro de agua a 4°C, es menor que un kilogramo, debido al empuje del aire (Secc. *II, 7*) ; si se pesa un litro de agua a temperatura ambiente, el peso aparente será menor, debido a la menor densidad del agua a temperaturas superiores a los 4°C. Además el volumen del agua depende, también, aunque en un grado mucho menor, de la presión a que está sometida. Este factor debe tenerse en cuenta al determinar el volumen de un recipiente aforado por el peso del agua que contiene o emite.

El *mililitro*, ml, es la milésima parte de un litro. Es la unidad más conveniente para expresar el volumen del material volumétrico.

El *centímetro cúbico* (c^3, cm^3) es el volumen de un cubo cuyas aristas tienen un centímetro de longitud. Las más recientes determinaciones han permitido establecer que la relación entre el mililitro y el centímetro cúbico es:

$$1 \text{ l} = 1\,000 \text{ ml} = 1\,000{,}028 \text{ cm}^3.$$

En esta obra, se adopta como unidad de volumen, el mililitro, de acuerdo con la recomendación del National Physical Laboratory, en sus publicaciones de septiembre de 1924 y de abril de 1934, que ha sido casi universalmente aceptada. En verdad, la diferencia entre el mililitro y el centímetro cúbico es tan sólo de 28 partes por millón, que está dentro de los límites del error admisible de la mayoría de las determinaciones volumétricas; por esto se suele emplear, mililitro y centímetro cúbico como sinónimos *. Pero se debe recordar que la unidad fundamental de volumen es el litro, que, a su vez, se basa en la unidad de masa; por esto, es más lógico emplear mililitro para expresar volúmenes **.

---

* Recientemente, se ha propuesto definir el litro como igual al decímetro cúbico. De aceptarse esta definición, el mililitro, ml., es idéntico al centímetro cúbico (*Chemical and Engineering News*, 1949, *27*, 2996; *Annual Report on the Progress of Chemistry*, 1949, *46*, 86). Ver *SS. A. II.*

** El reciente descubrimiento del óxido de deuterio, D_2O, "agua pesada", que tiene a 20° C un peso específico de 1,1059 y densidad máxima a una temperatura de 11,6° C, complica aun más la definición de la unidad de volumen. El contenido normal de óxido de deuterio, en el agua, es aproximadamente de 1 parte en 5000, esto motiva una diferencia aproximada de 22 partes por millón en la densidad con respecto a la del óxido de protio puro, H_2O. Afortunadamente, el contenido de óxido de deuterio, en muestras de agua de diverso origen, permanece prácticamente constante; pero es evidente que, en una definición precisa de la unidad de volumen, debe incluirse el contenido de este constituyente en el agua.

II, 18. Temperatura normal. — Hasta 1934, la temperatura normal era 15°C; pero desde 1934 en que apareció *Report on Standard of Volumetric Glassware* (nº 554) del British Standard Institution, se ha adoptado, casi universalmente, 20° C como temperatura normal. Ésta es la temperatura normal emplada en toda América y en Europa, y corresponde aproximadamente, a la temperatura ambiente promedio de los laboratorios.

Si se toma como coeficiente de dilatación cúbica del vidrio $S = 0{,}000026$ por ml, por grado centígrado, la tabla VII da la corrección, volumen en ml que se debe sumar algebraicamente al volumen de un recipiente de vidrio, de 1000 ml a 20° C, para obtener el volumen a otras temperaturas.

TABLA VII. CORRECCIÓN DE VOLUMEN, POR TEMPERATURA, PARA UN RECIPIENTE DE VIDRIO DE 1000 ml, DEBIDA A LA DILATACION TÉRMICA DEL VIDRIO. TEMPERATURA NORMAL 20°C

Temperatura °C	5	10	15	20	25	30
Corrección ml	— 0,39	— 0,26	— 0,13	0,00	0,13	0,26

Al emplear material volumétrico de vidrio para la medición de líquidos, debe tenerse en cuenta, también la dilatación del líquido, al efectuar correcciones por temperatura. La tabla VIII da las correcciones, para obtener el volumen ocupado a 20° C por un volumen de agua que, a la temperatura tabulada, ocupa el volumen de un recipiente de vidrio que tiene una capacidad de 1000 ml a la temperatura normal de 20° C. La dilatación del agua es considerablemente mayor que la del vidrio, como se comprueba en la tabla VIII.

TABLA VIII. CORRECCIÓN DE VOLUMEN POR TEMPERATURA, PARA AGUA MEDIDA EN UN RECIPIENTE DE VIDRIO DE 1000 ml. TEMPERATURA NORMAL 20°C

Temperatura °C	5	10	15	20	25	30
Corrección ml	1,37	1,24	0,77	),00	— 1,03	— 2,30

II, 19. Material volumétrico. — Los aparatos empleados usualmente en volumetría son matraces aforados, buretas y pipetas. Las probetas y buretas son poco empleadas en las pesadas. Estos aparatos se describen más adelante, dándose además, la

técnica para su empleo y calibración y, también, las tolerancias admitidas por el National Physical Laboratory.

Limpieza de aparatos de vidrio. — Antes de describir en detalle los aparatos volumétricos, debe llamarse la atención sobre la importancia de que todo el material volumétrico se encuentre perfectamente limpio y libre de grasitud al emplearlo, pues, de lo contrario, se pueden obtener resultados no reproductibles. Para comprobar si el material de vidrio está limpio, se lo llena con agua destilada y después se deja escurrir. Si se forman gotas que adhieren a las paredes del recipiente, *no está limpio.* Se puede limpiar por varios métodos. El más común, consiste en llenar o sumergir el aparato en "mezcla sulfocrómica", solución de dicromato de sodio o de potasio, o de ácido crómico, en ácido sulfúrico concentrado, y dejarlo durante varias horas, preferentemente de un día para el otro; se vuelve la mezcla sulfocrómica a su frasco, se enjuaga el aparato repetidas veces con agua destilada y se lo deja escurrir hasta que quede seco. El dicromato de potasio es poco soluble en ácido sulfúrico concentrado, aproximadamente 5 g por litro, mientras que el dicromato de sodio, $Na_2\,Cr_2\,O_7\,.\,2\,H_2O$, es mucho más soluble (alrededor de 70 g por litro; por esto y, también, porque es más barato, se emplea de preferencia dicromato de sodio en la preparación de la mezcla sulfocrómica. De vez en cuando, se debe filtrar la "mezcla sulfocrómica" por una pequeña cantidad de lana de vidrio colocada en un embudo de vidrio, con lo que se eliminan partículas pequeñas que, con frecuencia, aparecen y pueden dificultar la limpieza de ciertos aparatos, por ejemplo, al obturar los picos de pipetas y buretas· Un secado más rápido pero más costoso, consiste en dejar escurrir el agua y enjuagar, luego con acetona pura, y entonces, insuflar o aspirar aire por el aparato. Un líquido de limpieza mucho más eficiente, es una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico fumante; se emplea cuando el recipiente está muy engrasado y sucio. La grasitud también se puede eliminar llenando durante 15 minutos, el aparato con solución jabonosa, caliente, enjuagado a fondo con agua, luego con ácido clorhídrico concentrado y finalmente con agua destilada.

II, 20. Matraces aforados. — Un matraz aforado es un recipiente de fondo plano, de forma de pera con un cuello delgado y largo (fig. 50). Una línea fina alrededor del cuello, indica el volumen que contiene a una temperatura determinada, normalmente a 20° C (el volumen y la temperatura, deben estar claramente marcados en el recipiente) ; en tal caso el recipiente está

calibrado a *volumen contenido*. Los matraces aforados con una sola marca están siempre calibrados para *contener* el volumen indicado. También se pueden calibrar, matraces aforados de modo que el volumen indicado sea emitido en determinadas condiciones; pero, los matraces aforados, calibrados a *volumen emitido*, no se deben emplear para trabajos de precisión. Los matraces aforados, controlados por el National Physical Laboratory, están marcados con una letra *D* cuando son para volumen contenido y para volumen emitido, tienen dos marcas, la letra *D* está por arriba de la marca superior y la letra *C* debajo de la inferior. *

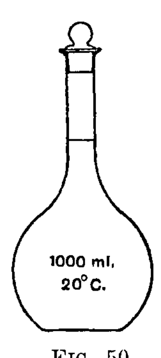


Fig. 50.

La marca rodea totalmente el cuello, para evitar errores de paralaje cuando se efectúa el enrase; el borde inferior del menisco debe ser tangente al plano de enrase y, entonces, la parte anterior como la posterior de la marca se ve como una sola línea. El cuello se hace delgado para que una pequeña variación de volumen motive una modificación apreciable en el nivel del menisco; el error debido al enrase del menisco y la marca es, en consecuencia, pequeño. Los matraces aforados deben tener tapones de vidrio esmerilado, y tanto el tapón como el matraz deben estar numerados.

Los matraces aforados son corrientemente de 25, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 ml de capacidad. Se emplean para preparar un volumen definido de una solución valorada; pueden ser usados también para obtener, mediante pipetas adecuadas, porciones alícuotas de la muestra en análisis.

Calibrado. — El material volumétrico se calibra, generalmente, por pesada del agua que emite o contiene. Para la pesada se requiere una balanza de capacidad y sensibilidad suficientes, adecuada para las pesadas que se han de realizar; puede ocurrir que se exceda la capacidad de una balanza analítica corriente,

---

* Los envases correspondientes a volumen *contenido* o *emitido* están caracterizados por las siguientes letras, según sea el origen del material volumétrico.

VOLUMEN	*INGLÉS*	*ALEMÁN*	*FRANCÉS*
Contenido	*TC* o *C* *To* contain	*E* *E*inguss	*R* *R*emplissage
Emitido	*TD* o *D* *To* *d*eliver	*A* *A*usguss	*V* *V*idange

(N. del T.)

en el calibrado de matraces aforados de 250 ml o más, en cuyo caso debe emplearse una balanza de mayor capacidad y que permita una aproximación suficiente, por ejemplo, cerca de 5 mg, en la pesada. El matraz se lava, se seca perfectamente y se lo pesa. Se carga el matraz, con agua destilada, que ha permanecido en el cuarto de balanzas, por lo menos una hora, antes de ser usada; el agua se agrega hasta unos milímetros por debajo de la marca, cuidando de no mojar el cuello por arriba de la superficie libre del agua. Se enrasa la parte inferior del menisco de agua con la marca, agregando cantidades pequeñas de agua mediante un tubo capilar, un tubo delgado o una pipeta pequeña. Se pesa el matraz * y se anota la temperatura del agua. El volumen, a temperatura normal del agua contenida en el matraz hasta el enrase, se calcula mediante la tabla IX. Los valores que figuran en la tabla se han calculado teniendo en cuenta: *a)* la diferencia de volumen del recipiente de vidrio entre la temperatura de calibración y 20° C; *b)* la densidad del agua a la temperatura de calibración, y *c)* el empuje del aire al agua y a las pesas de latón. Los valores que figuran en la tabla, corresponden a una presión atmosférica de 760 mm de mercurio y una humedad relativa del aire, del 50 por ciento; las diferencias corrientes con respecto a estas condiciones, afectan muy poco a las correcciones debidas al empuje del aire (Secc. *II, 7*) y pueden desestimarse en la mayoría de los casos.

Si el volumen calculado con la tabla IX tiene un error que está dentro de la tolerancia que corresponde a los aparatos de la Clase *A* (ver párrafo siguiente), el matraz aforado puede ser considerado como exacto, para todo trabajo cuantitativo corriente. Si, por el contrario, el error es mayor, se puede colocar simplemente un pequeño rótulo parafinado, en el que se anota la capacidad real y la fecha de calibración.

Matraces aforados normalizados. — El National Physical Laboratory reconoce material volumétrico de una sola categoría: es decir, aparatos que satisfacen las exigencias establecidas para la "Clase *A*" (marcado con *NPA*)· El material volumétrico de

---

* Si se sospecha que los brazos de la balanza son de diferente longitud, es preferible pesar por el método de sustitución (Secc. *II, 6 C*). Se equilibra el matraz vacío agregando municiones de plomo a un vaso colocado en el platillo de la derecha y/o mediante otro juego de pesas y se determina la posición de equilibrio. Se retira el matraz y se restablece la posición de equilibrio, mediante pesas, se anota el peso, se retiran las pesas y la tara. Se pesa, por el método de sustitución, como en la pesada anterior, el matraz aforado llenado con agua destilada, hasta el enrase. La diferencia entre ambas pesadas da el peso del agua. **

** El material volumétrico (pipetas, buretas y matraces pequeños, hasta 100 ml) puede calibrarse por pesada directa, cuando puede emplearse una balanza analítira, en las que la diferencia de la longitud de brazos es del orden de 1 en 50.000 ó aún menor (por ejemplo, de 1 en 1 000 000 por lo que al efectuar una pesada directa, sin corrección, por diferencia de longitud de brazos, se comete un error perfectamente admisible. Sólo es necesario recurrir al método de Gauss o de Borda cuando se empleau balanzas de mayor capacidad, que no siempre tienen sus brazos con una diferencia de longitud tan pequeña como las analíticas. *(N. del T.)*

TABLA IX. PESO DE AGUA, PESADA AL AIRE CON PESAS DE LATÓN, EN CONDICIONES ATMOSFÉRICAS CORRIENTES, PARA OBTENER EN UN RECIPIENTE DE VIDRIO, UN LITRO A 20°C, Y VOLUMEN DE 1 g DE AGUA EN LAS MISMAS CONDICIONES PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura °C	*Peso del agua g*	*Volumen corregido de 1 g de agua ml*	*Temperatura °C*	*Peso del agua*	*Volumen corregido de 1 g de agua ml*
10	998,39	1,0016	23	996,60	1,0034
11	998,32	1,0017	24	996,38	1,0036
12	998,23	1,0018	25	996,17	1,0038
13	998,14	$1{,}0018^5$	26	995,93	1,0041
14	998,04	1,0019	27	995,69	1,0043
15	997,93	1,0021	28	995,44	1,0046
16	997,80	1,0022	29	995,18	1,0048
17	997,66	1,0023	30	994,91	1,0051
18	997,51	1,0025	31	994,64	1,0054
19	997,35	1,0026	32	994,35	1,0057
20	997,18	1,0028	33	994,06	1,0060
21	997,00	1,0030	34	993,75	1,0063
22	996,80	1,0032	35	993,45	1,0066

NOTA. — Para el calibrado de recipientes cuyo volumen sea diferente de 1 l, se toma el múltiplo correspondiente de los valores del peso del agua que figuran en la tabla.

la "Clase *A*", tiene la más alta exactitud que normalmente se requiere para uso científico; el de la "Clase *B*" es para trabajo de rutina o para análisis industriales. Los aparatos de la "Clase *A*" se pueden adquirir también con un certificado del *N.P.L.* en el que se da el volumen exacto; se emplean para los trabajos que requieren la mayor exactitud. En la publicación del N.P.L. de enero de **1946** * figuran detalles, sobre la construcción y diseño de material volumétrico. A continuación se dan las tolerancias o errores admisibles para matraces aforados, calibrados a volumen contenido, correspondientes a la "Clase *A*".

Volumen contenido	*ml*	25	50	100	250	500	1000	2000
Toler. "Clase *A*"	± ml	0,03	0,04	0,06	0,1	0,15	0,2	0,4

II, 21. Pipetas. — Hay dos clases de pipetas: *a)* las que tienen una marca y emiten un volumen de líquido, definido, en ciertas condiciones especificadas: *pipetas aforadas*; *b)* las que tienen el vástago graduado y se emplean para emitir a voluntad volúmenes diferentes: *pipetas graduadas.*

* El U. S. Bureau of Standards tiene una publicación similar (Circular Nº 9, 1916. Las tolerancias admitidas son semejantes a las del NPL.

Se representan en la fig. 51, con las letras *a* y *c*; el tipo *b* es un modelo para líquidos corrosivos, el bulbo disminuye la posibilidad de que llegue líquido a la boca. Las pipetas graduadas son útiles para medir volúmenes aproximados de líquidos; no se emplean mediciones de precisión.

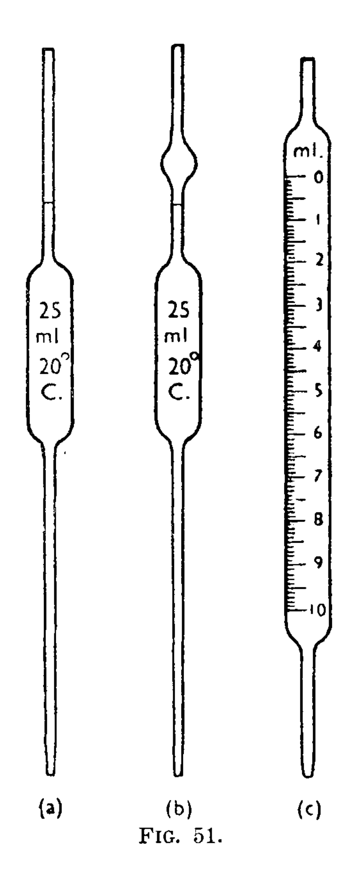


FIG. 51.

Las pipetas aforadas se construyen para 1, 2, 5, 10, 20, 25 y 50 ml; se emplean con más frecuencia las de 10, 25 y 50 ml. Antes de usar estas pipetas, se enjuagan con el líquido a medir, después se cargan, por succión * hasta 1-2 cm por arriba del enrase y se tapa el extremo superior de la pipeta con la yema seca del dedo índice, ** el líquido que moja la parte externa del vástago inferior se enjuga con papel de filtro. Se deja escurrir lentamente el líquido disminuyendo la presión con el dedo y si fuere necesario haciendo girar cuidadosamente la pipeta hasta que la base del menisco llegue a la marca (enrase) ; la pipeta debe mantenerse verticalmente y, a una altura tal, que la marca se halle al mismo nivel que el ojo. La gota que quede en el extremo se saca tocando una superficie de vidrio, por ejemplo: un vaso de precipitados. Entonces, manteniendo vertical la pipeta, se apoya su extremo inferior en la superficie interior del recipiente en que se recibirá el líquido; se mantiene algo inclinado el recipiente, de modo que sea mínima la superficie de contacto entre el extremo de la pipeta y la superficie del recipiente. Se deja escurrir el líquido en forma continua. Se espera después unos 15 segundos (tiempo de post-escurrimiento). Se desliza varias veces, en cortos recorridos,

* Al cargar la pipeta por succión, aspirando con la boca, no se debe efectuar una depresión muy grande, con el objeto de apurar la operación, pues, en esta forma, se puede introducir saliva en la pipeta y, también, pueden llegar a desprenderse gases disueltos en el líquido que se mide, que al quedar reunidos en pequeñas burbujas motivan una medición errónea del volumen del líquido. *(N. del T.)*

** El dedo no debe estar mojado porque el agua forma una película sobre el borde de la pipeta que dificulta la operación, a voluntad, para dejar salir pequeñas cantidades de líquido. Si la piel está seca o endurecida pierde su elasticidad natural y se hace insegura la operación. Conviene mojar y luego enjugar, el dedo, con un paño *(N. del T.)*

el extremo de la pipeta sobre la superficie del recipiente, para sacar la gota de líquido que pueda quedar en el extremo y se la retira. El líquido remanente en la punta de la pipeta no se debe sacar soplando o sacudiendo. Al soplar, puede introducirse saliva y grasitud de la boca.* Esta técnica de carga y descarga de una pipeta es la que recomienda el National Physical Laboratory y se la debe emplear en la calibración y al efectuar las mediciones. Una pipeta no deja escurrir un volumen constante de líquido si se descarga demasiado rápidamente. El orificio debe ser de un tamaño tal que el tiempo de escurrimiento sea de unos 20 segundos, para una pipeta de 10 ml; 30 segundos para una de 25 ml y 35 segundos para una de 50 ml.

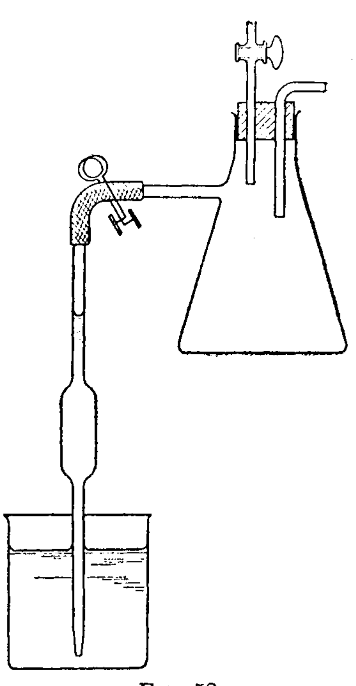


FIG. 52.

Calibración. — La pipeta se limpia, llenándola con la mezcla sulfocrómica y dejándola hasta el día siguiente. Se la carga, en posición vertical, con la punta introducida en un vaso de precipitados que contiene la mezcla sulfocrómica, y conectando el extremo superior a un frasco de seguridad (fig. 52; no aparece la abrazadera ni el soporte que mantiene la pipeta). Se introduce la mezcla sulfocrómica en la pipeta hasta 2 cm del extremo superior, y se obtura, con una pinza, el tubo de goma de conexión. La solución se deja durante 5-10 minutos, si basta un lavado rápido, o de preferencia hasta el día siguiente; se levanta la pipeta, se desconecta el tubo de goma, se deja escurrir, se

* La técnica explicada se aplica a pipetas aforadas, de escurrimiento total (pipetas de simple enrase). Si la pipeta es de doble enrase, se debe efectuar el escurrimiento hasta 2 ó 3 mm antes de llegar al segundo enrase, se deja pasar el tiempo de post-escurrimiento y, entonces, se deja escurrir hasta el segundo enrase y se retira la pipeta del recipiente después de hacerla deslizar, como en el caso anterior.

Si es una pipeta de escurrimiento total para soplar, que en las de origen norteamericano se las distingue por TB (to blow), después del escurrimiento, se retira el líquido remanente soplando. Este tipo de pipeta no es aconsejable para mediciones de precisión, pues, se obtienen resultados menos reproducibles que con los dos modelos anteriores. En las pipetas de escurrimiento total a volumen contenido, después de escurrir el líquido, se debe enjuagar varias veces con agua u otro solvente. Este tipo de pipeta, en las de procedencia norteamericana, está caracterizado por TC (to contain), y es especialmente útil para la medición de líquidos muy viscosos, por ejemplo: jarabes. *(N. del T.)*.

lava a fondo con agua corriente y, finalmente, con agua destilada. Entonces, se carga con agua destilada, que haya permanecido en el cuarto de balanzas por lo menos durante una hora, hasta un poco arriba de la marca. Se enrasa y se saca la gota de la punta siguiendo la técnica ya dada. Se retira la pipeta del recipiente en que se tomó el agua destilada, sin sacudirla, y se la descarga en un frasco limpio, con tapa, de peso conocido (tarado), o en un pesafiltros grande; se mantiene la punta de la pipeta en contacto con la pared interior del recipiente, que debe estar algo inclinado, manteniendo la pipeta en posición vertical. Se deja durante 15 segundos después de terminada la descarga, teniendo la punta siempre en contacto con la pared del recipiente. Al término del tiempo del post-escurrimiento, se retira del recipiente en la forma ya indicada, quitando de ese modo la gota de la punta de la pipeta y asegurando así, que el líquido remanente en el extremo sea siempre del mismo volumen. Para establecer cuándo ha terminado la descarga, se observa el descenso de la superficie libre del líquido en la pipeta; se considera que ha terminado el escurrimiento cuando el menisco se detiene poco antes del extremo de salida del tubo. El tiempo de post-escurrimiento, 15 segundos, se cuenta desde ese momento. Se pesa el recipiente con el agua, y se toma la temperatura del agua. Se calcula, entonces, mediante la tabla IX, el volumen emitido de la pipeta; deben efectuarse dos determinaciones, por lo menos. Si el error está comprendido en la tolerancia de la clase A (ver la tabla a continuación), se puede aceptar la pipeta con su valor nominal. Si el error es mayor, puede pegarse un pequeño marbete, en la pipeta, parafinado, que indique el error o el volumen real (este es el procedimiento más sencillo) ; también puede hacerse una nueva graduación en la forma siguiente: se pega en la pipeta una tira delgada de papel engomado y se hace una marca donde se crea que debe estar el enrase; puede servir de guía aproximada, determinar el desplazamiento del menisco en el tubo, cuando sale una gota de la pipeta (*ca* 0,05 ml).* Se calibra nuevamente la pipeta. Si la nueva graduación no fuese suficientemente correcta, puede establecerse, entonces, fácilmente, la posición exacta. Finalmente, se puede hacer la marca en el vidrio con ácido fluorhídrico.

Pipetas normalizadas. — Hay pipetas controladas por el National Physical Laboratory. El tiempo de escurrimiento y las tolerancias para las pipetas de la clase A figuran en la siguiente tabla:

* O bien, teniendo en cuenta el calibre del tubo. *(N. del T.)*

TOLERANCIAS ADMITIDAS POR EL N.P.L. Y TIEMPOS DE ESCURRIMIENTO PARA PIPETAS DE "CLASE A"

Volumen, ml	2	20	30	50	100	250
Tiempo de escurrimiento, en segundos	7-15	20-35	20-35	25-40	30-50	50-75
Tolerancia, ± ml	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,10

Para volúmenes que no figuren en al tabla deben tomarse los tiempos de escurrimiento y las tolerancias correspondientes al volumen inmediato superior. En las pipetas de "Clase A" está marcado el volumen emitido *(D)*, el tiempo de escurrimiento y el de post-escurrimiento (15 segundos). Para una pipeta de 50 ml puede servir de modelo la siguiente inscripción:

50 ml
D 20°C
(30 + 15) seg.

II, 22. Buretas. — Las buretas son tubos largos, cilíndricos, de calibre uniforme en la porción graduada, cuyo extremo inferior se cierra con una llave de vidrio, o bien, lleva un tubo corto de goma que termina con un pico de vidrio (fig. 53, *A* y

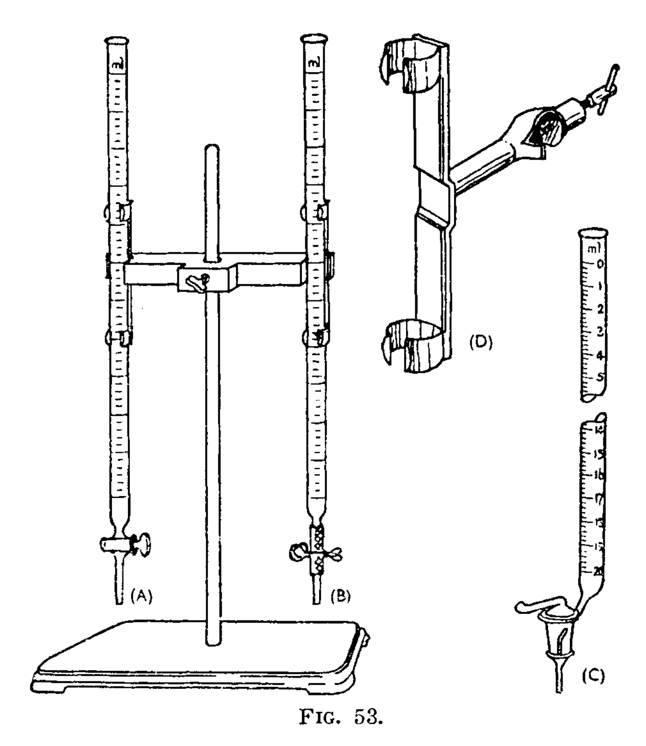


FIG. 53.

B). El tubo de goma se cierra con una pinza, o con una perla de vidrio, apretando, en este último caso, fuertemente la goma con los dedos pulgar e índice, donde se halla la pequeña bola de vidrio; se produce un canalito por el cual sale el líquido, pudiendo regularse fácilmente el caudal. Las buretas de modelo *C* (fig. *II, 22,* 1) se emplean para titular soluciones calientes; como el calor no alcanza a la solución en la bureta, no se altera su volumen. Las buretas son comúnmente de 50 ml, graduadas al décimo de ml; también hay de 10 y 25 ml. *Las buretas se emplean para emitir distintos volúmenes de líquidos.*

Un portaburetas simple y barato, ideado por el autor *, se ilustra en la fig. 53; las buretas *A* y *B* se mantienen fijas mediante abrazadera doble; también hay portabureta de una sola abrazadera, que se puede fijar en un soporte. El portabureta lleva un revestimiento de goma blanda, de manera que ninguna de sus partes dificulte la lectura de las graduaciones;

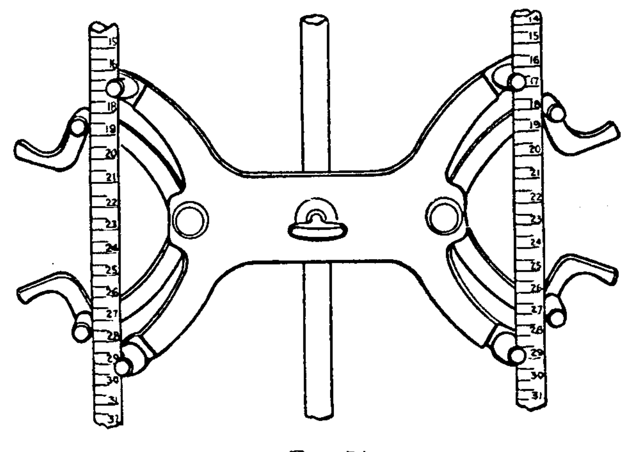


FIG. 54.

permite, además, que la bureta quede firmemente mantenida en posición vertical.

El portabureta doble de Fisher ** (Fig. 54) es probablemente el mejor portaburetas que puede encontrarse en el comercio, pero es caro. Las buretas se fijan mediante un dispositivo automático y son llevadas fácilmente a cualquier altura, con sólo apretar las abrazaderas; se fabrican de castalloy, una aleación inoxidable. El modelo de portabureta doble de Fisher

* De la A. Gallenkamp & Co., Ltd., Sun Street, Finsbury Square, Londres, E. C. 2, Inglaterra.

** De la Fisher Scientific Co., 717 Forbes Street, Pittsburgh, Pa., EE. UU.

para estudiantes (fig. 55), es barato; cada bureta se mantiene en su posición, por tres brazos, de los cuales el central tiene resorte; la bureta se retira presionando el brazo de la palan-

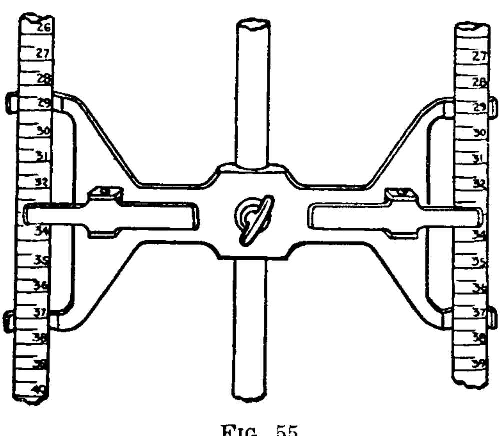


FIG. 55.

ca central del portabureta; es de acero, con esmalte negro, al fuego.

Uso de las buretas.—Una vez limpia y vacía, la bureta se mantiene en posición vertical mediante un soporte apropiado. Se vierte en ella unos 10 ml de la solución que se debe emplear, de modo que moje toda la superficie interna y después se la descarga; se repite este enjuague. Se llena, entonces, la bureta hasta un poco más arriba del comienzo de la graduación; si se ha empleado un embudo de vástago corto, se lo retira *inmediatamente* después de haber *cargado la bureta* *. Se descarga el líquido de modo que la parte inferior del menisco coincida con el comienzo de la graduación; el pico de la bureta debe quedar totalmente lleno de líquido. Al efectuar las lecturas con la bureta, el ojo debe estar al nivel del menisco, para evitar errores de paralaje. Los mejores modelos de buretas llevan las graduaciones de cada ml grabadas en todo el contorno del tubo, y para las demás graduaciones, hasta la mitad; lo que evita el error de paralaje.

Para facilitar la lectura de la posición del menisco, se emplea una tarjeta o papel blanco, cuya mitad inferior es de color negro mate. Se coloca la tarjeta de modo que la línea de división se halle 1 - 2 mm debajo del menisco. La porción in-

* La bureta también se puede enjuagar y cargar mediante una pipeta *limpia* y *seca*. En esta forma, evítase verter soluciones valoradas, directamente del frasco que las contiene, con lo que el cuello del mismo no se moja con la solución valorada, que, al secarse, puede dejar residuos que alteran el título de la solución. *(N. del T.)*

ferior del menisco se presenta obscurecida y se distingue nítidamente contra el fondo blanco (fig. 56)*; el nivel del líquido se puede leer fácilmente, con exactitud. Para todas las lecturas, en las operaciones corrientes, es suficiente una apreciación a 0,05 ml; para trabajos de precisión deben hacerse las lecturas a 0,01 - 0,02 ml, mediante una lente de aumento.

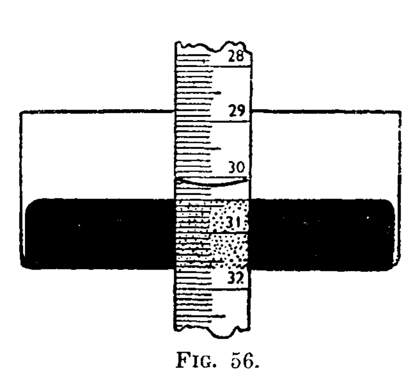


FIG. 56.

La bureta de Schellbach, que tiene esmaltada a lo largo, por detrás, una banda blanca con una línea gruesa azul en su parte central, facilita la lectura del nivel del líquido y evita errores de paralaje. No se recomienda porque en la práctica no ha sido satisfactoria.

Como regla general, conviene comenzar, cada vez, desde la marca cero. Se ha comprobado que prácticamente no se comete error por post-escurrimiento, en la bureta, si el caudal con que se descarga no excede de un cierto valor. Si el caudal es demasiado grande, debido a que el pico de la bureta es muy abierto, se produce el post-escurrimiento, que puede durar varios minutos. Los límites, para los tiempos de descarga, con la llave totalmente abierta y sin que la punta de la bureta toque el recipiente en que se recibe el líquido, se dan en las especificaciones del N.P.L. para la "Clase A" (ver más adelante). Deben elegirse las buretas según esas especificaciones. La gota del pico, después de la descarga del líquido, se saca tocando el pico de la bureta con la pared interior del recipiente en que se recibe el líquido. Después de usadas, las buretas se lavan a fondo con agua destilada y se cubren con un tubo de ensayo corto, invertido, para preservarlas del polvo, o también pueden colocarse en el soporte, con las puntas hacia arriba.

Las buretas con tubo de goma y pinza se emplean para soluciones alcalinas y como substitutos baratos de las buretas con llaves de vidrio; no se deben usar con soluciones que atacan la goma (permanganato de potasio, yodo, etc.). Estas buretas sin llave de vidrio, en general no son aconsejables, pues: la solución puede atacar la goma y, además, es imposible ver si se ha eliminado totalmente el aire en el tubo de goma.

Las soluciones alcalinas, incluídas las de los hidróxidos alcalinos, se pueden medir en buretas con llave de vidrio, pero éstas

* Hay en el comercio tarjetas de celuloide blanco y negro, que se pueden deslizar sobre la bureta (por ejemplo: de "Fisher", de "Baird and Tatlock", etc.)

deben descargarse y lavarse inmediatamente después de su uso; de otro modo, se puede trabar la llave. Cuando el uso de soluciones alcalinas sea una operación de rutina, se prefieren buretas con llave de níquel o de plata.

Lubricantes o grasas para llaves de vidrio. — El lubricante más simple es la vaselina pura o una mezcla de vaselina pura y cerato con resina.*

Se puede preparar una grasa "blanda" mezclando perfectamente, por fusión y agitación, una parte de cera de abejas y tres partes de vaselina pura. Una grasa "dura" se obtiene agregando a la mezcla anterior una parte de goma negra, blanda, desmenuzada en pequeños trozos; calentando a 140-150° C y agitando hasta su incorporación total.

Un lubricante excelente (Shepherd, 1931), apropiado especialmente para aparatos de análisis de gases, se obtiene mezclando seis partes de goma ("crêpe", pálida, recién molida y libre de partículas extrañas y de hilachas), siete partes de vaselina blanca y una parte de parafina que funda a 40-45° C. Se funden, la parafina y la vaselina, en una cápsula de porcelana grande, y la goma se agrega en pequeñas porciones. La mezcla se coloca en una estufa con termo-regulador o en un baño de aire (sec. *II, 12, F*, primer parágrafo C) y se agita durante 190 horas, a 155-165° C. Se pasa a recipientes adecuados y se enfría rápidamente con hielo. Debe evitarse la condensación de agua sobre la grasa.

Se hallan en el comercio excelentes lubricantes.** Se aconseja el lubricante de Dow-Corning, "silicone",.

La lubricación adecuada de la llave evita que se pegue o endurezca. Se retira el vástago de la llave y se le aplica una cantidad muy pequeña de lubricante en la parte más gruesa del vástago y en la superficie interior del extremo estrecho de la parte fija de la llave, cuidando que no llegue grasa al orificio. Al volver a colocar el vástago y hacerlo girar varias veces, la grasa se distribuye, en una película uniforme, sobre la superficie esmerilada. Para que el vástago de la llave no se salga, se utiliza una tira de goma u otro dispositivo adecuado. Se recomienda la ligadura o atadura para llaves *(stoppertie* Fisher), que evita la pérdida o intercambio del vástago.

Calibración de buretas con llave de vidrio. — Se llena la bureta con mezcla sulfocrómica y se coloca debajo un vaso de pre-

* Cerato es un término empleado en las farmacopeas para designar productos untuosos constituídos por mezclas de cera, resina o *espermaceti* con aceites o grasas e ingredientes medicinales. *(N. del T.)*

** Pueden adquirirse diversos tipos de lubricantes, en W. Edwards and Company, Worsley Bridge Road, Lower Sydenham, Londres, S. E. 26, y en Fisher Scientific Co., Pittsburgh, Pa., EE. UU.

cipitados. La bureta se deja, por lo menos, durante una hora o, de ser posible, hasta el día siguiente. Se descarga la solución, y se lava cinco o seis veces con agua destilada. Se limpian y se secan con un paño, el vástago de la llave y la superficie interior esmerilada de la misma; se unta débilmente el vástago de la llave, con un lubricante apropiado como se describió en el párrafo anterior, y, de nuevo, se lo pone en posición. Se fija la bureta verticalmente y se llena con agua destilada, que se ha dejado una hora por lo menos, para que tome la temperatura ambiente. Se toma nota de la temperatura del agua. Se elimina el aire del pico, descargando agua de la bureta. Se la puede calibrar correctamente mediante dos métodos: el del National Physical Laboratory o el de Ostwald, que es muy conveniente, pero no aceptado por el *N.P.L.*

Método del N.P.L. — La bureta se llena con agua hasta un poco más arriba de la marca cero y se descarga el agua lentamente hasta que el menisco esté exactamente enrasado a cero. La gota de agua que queda adherida al pico se elimina tocando la punta con la pared interior del vaso de precipitados. Para leer la posición del menisco con aproximación de 0,01 ml se puede emplear el dispositivo que se representa en la fig. 56, utilizando, de preferencia, un lente de aumento.

Los errores de paralaje se evitan mirando que las partes anterior y posterior de la graduación coincidan con el menisco. La bureta se descarga libremente, con la llave totalmente abierta, recogiendo el agua en un frasco de Erlenmeyer, limpio, tarado (de peso conocido) de 100-150 ml de capacidad. Cuando el menisco del agua está aproximadamente a 1 cm de la graduación a calibrar, se disminuye la velocidad de descarga, de modo que se domine el descenso de la superficie libre del agua; se lleva así el menisco, exactamente hasta la graduación deseada. * No se debe esperar para el post-escurrimiento. La gota que queda en la punta del pico después de interrumpida la descarga, se quita tocando la pared del frasco con la punta de la bureta. Después se tapa el frasco y se pesa con aproximación de 0,005 g. Esta operación se repite para cada una de las graduaciones a calibrar, por ejemplo: a intervalos de 5 ml, o sea 5, 10, 15, 20, etc., o bien a intervalos de 10 ml. La graduación cero se toma siempre como punto de partida, ya que un error muy pequeño —por escurrimiento o lectura—, puede producirse en sucesivas operaciones y afectar la exactitud de las determinaciones. Las determinaciones deben hacerse dos veces y no deben diferir en más de 0,02 ml. El volumen emitido a 20°C se calcula mediante

* Si no se ha llevado el menisco a la graduación deseada, el volumen se lee con una aproximación de 0,01 ml.

el peso del agua, y el volumen que corresponda a 1 g de agua, a la temperatura de calibración, que se da en la tabla IX. Los resultados de una calibración se tabulan como en el ejemplo siguiente:

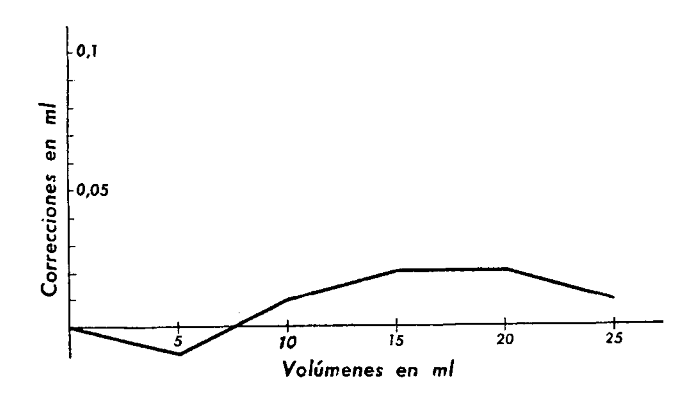
CALIBRACIÓN DE UNA BURETA

BURETA Nº 4

Temperatura 17°C   1 g = 1,0023 ml (ver tabla IX)

Lecturas en la bureta, ml *inicial*	*final*	*Peso del agua emitida (promedio) g*	*Volumen a 20°C ml*	*Corrección* ml*
0,00	5,00	4,978	4,99	— 0,01
0,00	10,00	9,987	10,01	0,01
0,00	15,00	14,985	15,02	0,02
0,00	20,00	19,974	20,02	0,02
0,00	25,00	24,952	25,01	0,01

Los resultados pueden representarse gráficamente: los volúmenes leídos en la bureta (1 ml = 2 mm) en abscisas; y las correcciones 0,01 ml = 2 mm), en ordenadas.



Método de Ostwald. — Se emplea un *calibrador de buretas*, que es una pipeta pequeña (comúnmente de 2 ml de capacidad), con marcas en las partes superior e inferior, una llave de salida y un tubo lateral soldado al extremo inferior. Después de

* Corrección: es lo que se debe *sumar* al volumen leído en la bureta, para obtener el volumen exacto. *(N. del T.)*

limpiado a fondo se lo conecta, mediante un tubo de goma grueso y corto (tubo de goma para vacío), al pico de la bureta (fig. 57), manteniendo verticalmente la bureta y la pipeta. Se carga la bureta con agua, se cierra la llave de la pipeta y se hace pasar agua destilada, de la bureta, hasta que el nivel suba 2 cm por arriba de la marca superior. Se enrasa. Si no se han eliminado todas las burbujas de aire de la pipeta y de su pico, se hace pasar más agua y se enrasa de nuevo. La gota de agua que queda en la punta del pico se quita tocando la pared interior de un pesafiltros tarado o de un pequeño frasco con tapón y se deja escurrir lentamente el agua del calibrador de buretas hasta que el menisco llegue a la marca inferior; se tapa el pesafiltros o el frasco y se vuelve a pesar. Esta operación se repite, por lo menos, seis veces y se determina el peso promedio del agua emitida, conocida la temperatura, mediante la tabla IX, se calcula el volumen de la pipeta.

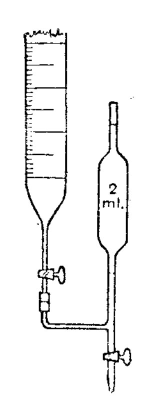


FIG. 57.

La bureta se llena, se enrasa exactamente a la graduación cero, haciendo pasar agua a la pipeta, y ésta última, a su vez, se enrasa a su marca inferior. Se llena la pipeta hasta la marca superior, haciendo pasar agua de la bureta, y se lee en esta última. La pipeta se descarga hasta la marca inferior, y se repite la operación de modo que se efectúen lecturas sucesivas en la bureta a aproximadamente 2, 4, 6, 8,... 50 ml. Conocido el volumen del calibrador de bureta (por ejemplo: 1,9962 ml, se puede computar el volumen correcto de las lecturas en la bureta y establecer las correcciones. Los valores finales se pueden reunir en una tabla o representar gráficamente como se describió en el método anterior.

El método de Ostwald es muy útil como ejercicio para estudiantes; pero el *N.P.L.* no lo acepta para la calibración de buretas normalizadas.

Buretas normalizadas. — El National Physical Laboratory da tan sólo certificado a buretas de la "Clase A" *. Admite solamente buretas con llaves de vidrio; si tiene tubo de carga conectado entre la graduación inferior y la llave, en esta conexión debe haber también, una llave. Los detalles para la construcción de buretas se pueden consultar en el folleto "Tests on Volumetric Glassware" (*N.P.L.*, enero 1946).

Las tolerancias y tiempos de escurrimiento, que interesan en el error de post-escurrimiento, figuran en la tabla a continuación

* Anteriormente el *N. P. L.* reconocía, además, una categoría de menor precisión: la "Clase B". (*N. del T.*)

Volumen total, ml	2	10	30	50	100	200
Error máximo, ± ml, "Clase A"	0,01	0,02	0,03	0,06	0,1	0,2

Las tolerancias se aplican al total graduado y a cualquier porción; los errores entre dos graduaciones cualesquiera, no deben sobrepasar los errores máximos admitidos. *

Longitud graduada, cm	20	30	40	50	60	70
Tiempo de escurrimiento, segundos; "Clase A"	40-75	60-105	80-135	100-165	.20-195	140-225

Mediante el pago de un arancel el *N.P.L.* da un certificado para las buretas de la "Clase A", en el que se registra el volumen emitido, exacto para varias graduaciones.

II, 23. Buretas de pesadas. — En trabajos que requieren rigurosa exactitud, al agregar cantidades variables de líquido deben emplearse buretas de pesada. Como su nombre lo indica, se pesan antes y después de cada descarga de líquido. Un modelo muy útil es el de la fig. 58. Tiene dos tapas de vidrio esmerilado, la inferior es cerrada y la superior tiene una abertura capilar; la perdida por evaporación, por consiguiente, es despreciable. Para líquidos higroscópicos, se conecta una tapa pequeña de vidrio esmerilado en el extremo del capilar. La bureta lleva una graduación aproximada a intervalos de 5 ml.

La pipeta de Lunge-Rey, que se muestra en la Fig. 58, b, tiene un pequeño bulbo central (5-10 ml de capacidad) con dos llaves, 1 y 2; la pipeta 3, que está por debajo de la llave, tiene una capacidad de unos 2 ml y se conecta, mediante una junta esmerilada, al tubo de ensayo 4. Esta pipeta sirve espe-

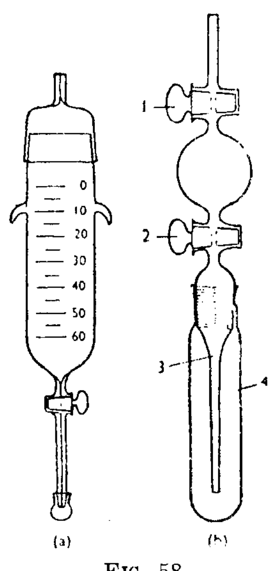


Fig. 58.

* Debe tenerse presente que, aunque a todas las graduaciones les correspondan errores admisibles, es posible que el error del volumen emitido entre dos graduaciones intermedias, cuando éstas tengan errores de distinto signo, sea mayor que el tolerado; la bureta entonces, no satisface las exigencias establecidas. *(N. del T.)*

cialmente para pesadas de líquidos corrosivos y fumantes (ver secc. III, 12).

II, 24. **Probetas graduadas.** — Son recipientes cilíndricos graduados, de vidrio grueso (fig. 59), y los hay desde 2 a 2000 ml de capacidad. Como la superficie libre del líquido es mucho mayor que la de los matraces aforados, de igual volumen, la exactitud es mucho menor; por esto, las probetas graduadas, no deben emplearse ni aun para trabajos de relativa exactitud. Sólo son útiles para medidas aproximadas. Generalmente, se emplean dos tipos de probetas: el de boca ancha, abierta, con pico (fig. 59, *A*), y el que tiene tapa (fig. 59, *B*). Se pueden calibrar mediante volúmenes conocidos de agua, medidos con buretas calibradas.

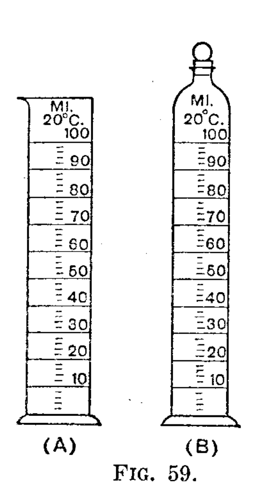


FIG. 59.

II, 25. **Conservación de soluciones valoradas.** — Las soluciones relativamente estables y que no se alteran expuestas al aire, pueden guardarse en recipientes de hasta unos 10 litros; para trabajos de precisión se emplean frascos con tapón esmerilado, de vidrio Pyrex u otro vidrio resistente a la acción disolvente de la solución. Los frascos deben estar limpios y secos; se enjuagan con una pequeña cantidad de la solución que ha de guardarse; se dejan escurrir y, finalmente, se vierte la solución y se tapa. Si el frasco no estaba seco, pero había sido recién lavado a fondo con agua destilada, se debe lavar sucesivamente con tres porciones pequeñas de la solución, escurriéndola bien después de cada enjuague. Es preferible emplear recipientes limpios y secos. Después que la solución haya sido pasada al recipiente en que ha de guardarse, se le debe poner un marbete en que se indique: 1) el nombre de la solución; 2) la concentración; 3) la fecha de preparación; 4) las iniciales del preparador y 5) cualquier otro dato que pudiera ser útil.

La evaporación interna, cuando el recipiente no está totalmente lleno, produce la condensación de gotas de agua sobre la pared interior, por esto, se debe agitar vigorosamente el recipiente antes de retirar el tapón, cuando se va a extraer una porción de la solución.

Las soluciones que se alteran en contacto con el aire (hidróxidos alcalinos, sulfato ferroso amónico, cloruro o sulfato titanoso, etc.), deben conservarse en aparatos como el de la

figura 60, a. La bureta tiene una llave de tres vías que permite cargarla con la solución o bien descargarla. Si no se dispone de una bureta de ese tipo, se puede usar una con tubuladura lateral y llave (fig. 60, b).

El tubo T está permanentemente conectado a una fuente de

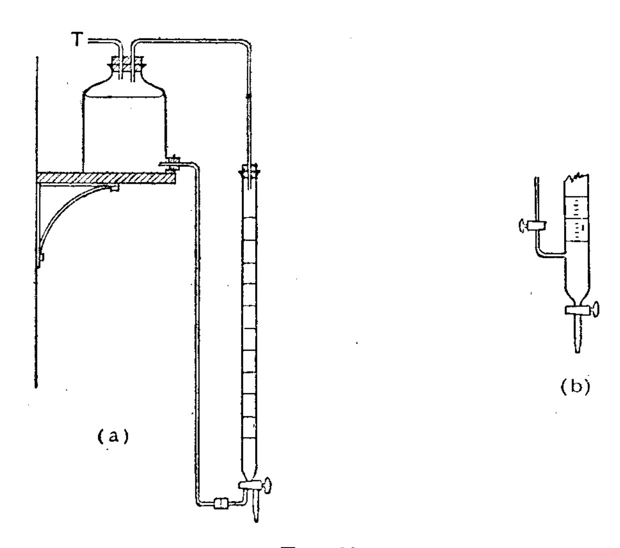


FIG. 60.

hidrógeno (un aparato de Kipp) si la solución se oxida expuesta al aire (sulfato ferroso, sulfato ferroso amónico, cloruro o sulfato titanoso, etc.), o a un tubo de absorción cargado con cal sodada, si es una solución de hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos. En este último caso, especialmente si se usan recipientes de vidrio común, la solución puede contaminarse con silicatos, debido al ataque del vidrio por el álcali; es preferible emplear un recipiente de vidrio resistente, o bien cubrir el interior del recipiente con una capa delgada de parafina o con *thermoprene* *.

Un aparato para guardar grandes volúmenes de soluciones que se alteran expuestas al aire (por ejemplo, solución de sulfato ferroso) y que, además, permite llenar automáticamente la bureta, se muestra en la fig. 61, *A* es un recipiente grande de 10-15 litros de capacidad; *B*, una bureta de 50 ml provista de un dispositivo de carga automática; *C*, el pico del tubo de descarga que se ajusta para que la bureta quede enrasada

* Es una pintura con goma, de la B. F. Goodrich Company, Akron, Ohio, EE. UU.

en la graduación cero; *D*, una abrazadera de bureta, fijada al recipiente; *E*, un tapón de goma bihoradado; *F*, un tubo de conexión, de vidrio esmerilado, mantenido a resorte; *G*, un tubo de goma conectado a una fuente de hidrógeno (aparato de Kipp); *H*, una válvula de Bunsen, y *J*, atmósfera de hidrógeno. Se llena la bureta cerrando la llave *K* y haciendo pasar el hidrógeno por el tubo de goma conectado a la llave *L*; se cierra la llave *L*

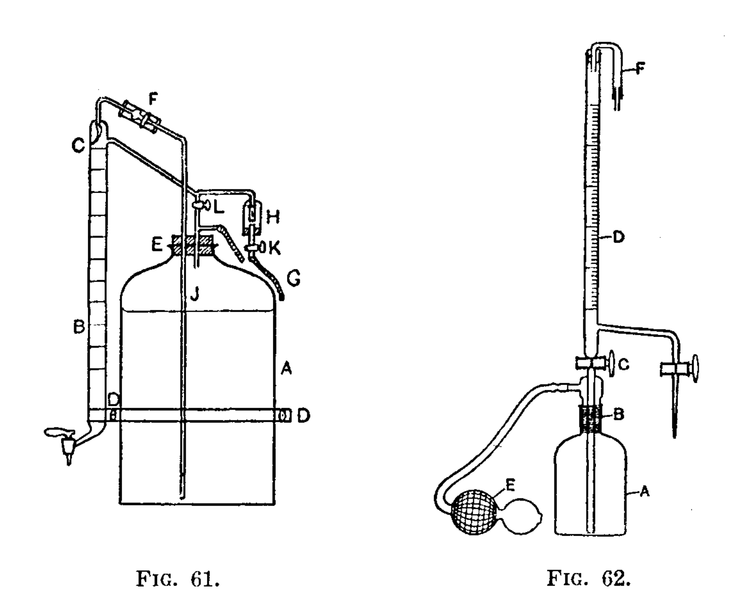


FIG. 61. FIG. 62.

y se abre *K*, y el exceso de líquido que hay en la bureta vuelve al recipiente, por sifonado.

Otros dos aparatos * para guardar soluciones valoradas se muestran en las figs. 62 y 63. Son adaptaciones de microaparatos para la macroescala. En el modelo de la figura 62 la solución está en la botella *A*, y la bureta de 50 ml está conectada a ella mediante una unión *B*, de vidrio esmerilado. Para llenar la bureta, se abre la llave *C* y se hace pasar líquido, insuflando aire con una pera o fuelle de goma pequeña *E*. Se carga el pequeño tubo de absorción *F* con cal sodada o *sofnolita,* si ha de guardarse una solución de un hidróxilo. Hay botellas de hasta dos litros de capacidad, provistas de uniones normales de vidrio esmerilado; también hay botellas de hasta 15 litros de capacidad. La Fig. 63 *a* y *b* representa aparatos similares, pero con dispositivo de carga

* A veces se los denomina *buretas automáticas* con depósito de vidrio.

automático. La solución se envía a la bureta por un tubo de vidrio terminado en un capilar que llega exactamente a la graduación cero, insuflando aire en la botella con la pera de goma;

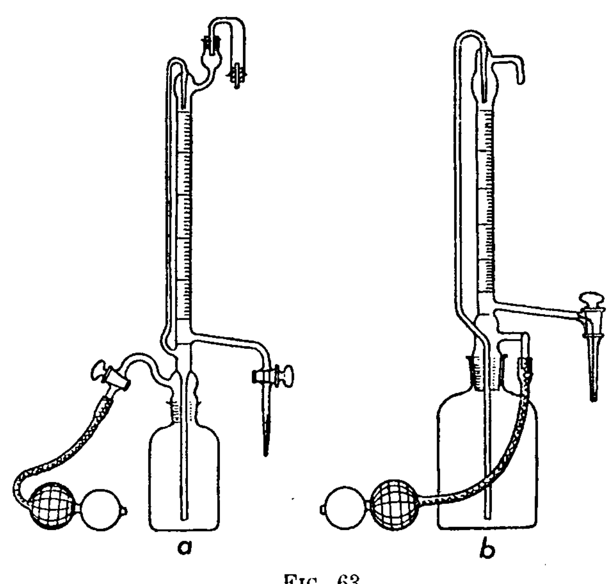


FIG. 63.

si se deja escapar el exceso de aire, disminuye la presión, y la solución que está sobre la graduación cero vuelve automáticamente, sifonada, a la botella.

TÉCNICA DEL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

En las secciones precedentes se han expuesto los aparatos y operaciones comunes al análisis volumétrico y gravimétrico y también los fundamentos de la teoría general del análisis gravimétrico. Se tratará a continuación la técnica experimental para el análisis gravimétrico o por pesada.

Las operaciones del análisis gravimétrico comprenden: *a)* precipitación; *b)* filtración; *c)* lavado del precipitado, y *d)* secado, calcinación y pesada del precipitado.

II, 26. Precipitación. — Las condiciones para la precipitación se dieron en la secc. *I, 59*. Las precipitaciones se efectúan comúnmente en vasos de precipitados, de vidrio resistente, y el

reactivo precipitante se agrega lentamente (por ejemplo, mediante una pipeta, bureta o un embudo con llave), mientras se agita convenientemente la solución, debidamente diluída. La adición del reactivo no debe producir salpicaduras; se hace escurrir la solución del reactivo por la pared del vaso o recipiente en que se efectúa la precipitación. Se requiere, en general, un moderado exceso de reactivo; un exceso muy grande puede aumentar la solubilidad (secc. *I, 10*) o contaminar el precipitado. Cuando el precipitado haya sedimentado, deben agregarse, siempre, unas gotas del reactivo, para comprobar si lo agregado era suficiente; en caso contrario se sigue agregando hasta que no se produzca más precipitado. Como regla general, los precipitados no deben ser filtrados inmediatamente después de formados; muchos precipitados, excepto los típicamente coloidales, como el óxido férrico hidratado, requieren una mayor o menor digestión (secc. *I, 58*) para que la precipitación termine y para que todas las partículas sean de un tamaño tal que se puedan separar por filtración. En algunos casos, la digestión se lleva a cabo dejando el precipitado en contacto con la solución madre, a temperatura ambiente, durante 12 - 24 horas; otras veces, cuando se puede emplear mayor temperatura, la digestión se efectúa comúnmente cerca del punto de ebullición de la solución. La plancha de calentamiento, bañomaría, o aun una pequeña llama, si no se producen restallidos, se pueden emplear para una digestión en caliente; en todos los casos, los vasos de precipitados se cubren con vidrios de reloj, con la parte convexa hacia abajo; o bien con un vidrio de reloj para evaporaciones rápidas (Fisher "speedy-vap" *). Si es apreciable la solubilidad del precipitado en caliente, debe enfriarse la solución antes de filtrar.

II, 27. Filtración. — Mediante esta operación se separa el precipitado de la solución madre; tiene por objeto obtener el precipitado y el medio filtrante cuantitativamente libre de la solución.

Los medios filtrantes empleados son: 1) el papel de filtro; 2) los mantos filtrantes de amianto purificado (crisoles de Gooch), o de platino (crisoles de Munroe); 3) las placas porosas filtrantes de vidrio resistente, sinterizado (crisoles filtrantes de vidrio Pyrex *sinterizado*), de sílice (crisoles filtrantes Vitreosil) o de porcelana (crisoles filtrantes de porcelana porosa).

La elección del medio filtrante se rige por la naturaleza del

* Es un vidrio de reloj, grueso, con tres nervuras, en las que se apoya al colocarlo sobre el borde de un vaso, quedando aberturas para el fácil escape de los vapores.

precipitado. El papel de filtro es especialmente apropiado para precipitados gelatinosos y para los que deben ser calcinados a una temperatura muy alta antes de ser pesados. También debe tenerse en cuenta el precio del medio filtrante, lo cual es de suma importancia cuando el número de estudiantes es grande y las subvenciones oficiales pequeñas. Se trata a continuación el modo de emplear los distintos medios filtrantes.

II, 28. Papeles de filtro. — Los papeles de filtro para análisis cuantitativo deben dejar pocas cenizas, para lo cual, durante la fabricación se los lava con ácidos clorhídrico y fluorhídrico. Generalmente se usan papeles de forma circular, de 7, 9, 11 y 12,5 cm de diámetro; los de mayor empleo son los de 11 y 12,5. Las cenizas de un papel de filtro de 11 cm no deben exceder de 0,0001 g; si la cantidad de cenizas es superior, se debe restar ese peso del peso del producto calcinado. Los fabricantes dan valores promedio para la ceniza, por papel; se puede también determinar este valor, si se desea, calcinando varios papeles de filtro en un crisol. Los papeles de filtro para análisis cuantitativo se fabrican de varios tamaños medio de poros; su textura debe ser tal que retenga las partículas más pequeñas del precipitado, permitiendo, sin embargo, una filtración rápida. Generalmente se hacen de tres texturas diferentes, una para precipitados muy finos, otra para precipitados intermedios, que contiene partículas de tamaño medio, y la tercera para precipitados gelatinosos y partículas gruesas. La velocidad de filtración es lenta para la primera, rápida para la tercera y media para la segunda. Los papeles de filtro *endurecidos* se preparan tratándolos con ácido nítrico; tienen extremadamente poca ceniza, una mayor resistencia mecánica, cuando están húmedos, y son más resistentes a los ácidos y álcalis. Son muy convenientes en todo trabajo de análisis cuantitativo.

En la práctica, los papeles de filtro "Whatman" resultan muy satisfactorios; las características de las variedades principales, apropiadas para el trabajo de análisis cuantitativo, se dan en la tabla siguiente *, donde se incluye, además, el contenido de ceniza para papeles de 9 y 11 cm de diámetro.

Los papeles de filtro n°s. 30-31-32 y 530-531 son relativamente baratos y aptos para ser usados por los estudiantes. Para trabajo cuantitativo de precisión deben emplearse los n°s. 40-41-42, o, con preferencia, la variedad endurecida n°s. 540-541-542, que tienen una resistencia mecánica mayor, y también una mayor resistencia a los ácidos y álcalis. Los n°s. 41 y 541 se em-

* Tomado del folleto editado por los fabricantes W. y R. Bolstor Ltd., Maidstone, Inglaterra.

plean para precipitados gelatinosos y coposos, y los nos. 40 y 542 para la mayoría de los precipitados. Los nos. 42 y 542 se usan para los precipitados más finos, pero son de filtración muy lenta; por esto no tienen aplicación amplia en trabajos de rutina.

TABLA X. PAPELES DE FILTRO "WHATMAN", PARA ANÁLISIS CUANTITATIVO

Papel de filtro		*Velocidad rápida. Retiene partículas gruesas*	*Velocidad media. Retiene partículas medianas*	*Velocidad lenta. Retiene partículas finas*
Lavado con un ácido,		Nº 31	Nº 30	Nº 32
HCl	9 cm	0,00020 g	0,00021 g	0,00022 g
Ceniza, promedio	11 cm	0,00030 g	0,00031 g	0,00033 g
Lavado con un ácido y		Nº 531	Nº 530	
endurecido	9 cm	0,00013 g	0,00014 g	—
Ceniza, promedio	11 cm	0,00019 g	0,00021 g	—
Lavado con dos ácidos,		Nº 41	Nº 40	Nº 42
HCl, HF	9 cm	0,00009 g	0,00009 g	0,000064 g
Ceniza, promedio	11 cm	0,00014 g	0,00014 g	0,00010 g
Lavado con dos ácidos		Nº 541	Nº 540	Nº 542
y endurecido	11 cm	0,00004 g	0,00004 g	0,000051 g
Ceniza, promedio	11 cm	0,00006 g	0,00007 g	0,000076 g

Los diámetros, promedio, de los poros de los diversos papeles de filtro son, aproximadamente, en micrones, los que se dan en la tabla siguiente:

Papel de filtro Whatman	*Diámetro promedio de los poros*	*Papel de filtro Whatman*	*Diámetro promedio de los poros*	*Papel de filtro Whatman*	*Diámetro promedio de los poros*
Nº	μ	*Nº*	μ	*Nº*	μ
30	2,2	40	2,4	540	1,6
31	4,7	41	4,1	541	4,8
32	1,1	42	1,1	542	0,5

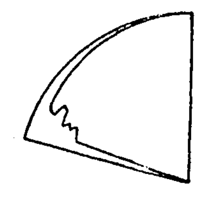
El tamaño del papel de filtro para una operación en particular depende del volumen del precipitado y no del volumen del líquido que se debe filtrar. El precipitado total debe ocu-

par, al final de la filtración, como máximo, aproximadamente un tercio de la capacidad del filtro. Como ya se ha dicho, los papeles de filtro usados más frecuentemente son los de 9, 11 y 12,5 cm de diámetro. El tamaño del embudo debe ser tal que colocado el papel de filtro lo cubra hasta 1-2 cm del borde, pero nunca a menos de 1 cm.

El ángulo del embudo debe ser de 60° y el vástago de unos 15 cm de largo, para facilitar una filtración rápida. El papel de filtro debe colocarse cuidadosamente en el embudo, de manera que su porción superior quede ajustada contra el vidrio. Se puede creer que toda la superficie del papel debe quedar en contacto con la pared del embudo, pero en realidad es innecesario, pues si el papel de filtro adhiere bien al embudo, en solamente la mitad superior, la filtración es más rápida.

Para prepararse el filtro, el papel se dobla exactamente por la mitad y, luego, en cuartos; cuando va a usarse se abre el papel doblado, de modo que tres hojas del pliego correspondan a un lado, y la restante al otro lado, formándose un cono con ángulo de 60°; se lo ajusta al embudo; se moja totalmente con agua; se comprime contra la superficie del embudo con el dedo pulgar o índice, limpio, o con una varilla de vidrio achatada, y finalmente se llena con agua. Si el papel se ha ajustado bien contra la pared del embudo, el vástago quedará lleno de líquido durante la filtración.

Una manera de preparar el filtro, preferible a la descripta, consiste en doblar el papel primero por un diámetro, y después otra vez, de modo que los extremos de las mitades del primer doblez no coincidan (los dos bordes extremos deben formar un ángulo de 3-4°, para un embudo de 60°) ; se corta a mano la esquina que corresponde al doblez menor, hasta un tercio del radio del papel (Fig. 64). Cuando el papel se abre y se pone en el embudo, ajusta bien en la mitad superior; si no ocurre así, debe modificarse convenientemente el ángulo del segundo doblez. También en este caso, la comprobación final de que el filtro ha sido bien preparado la da la permanencia del líquido en el vástago, durante la filtración. Debe emplearse un embudo de tamaño adecuado, de modo que el papel de filtro, colocado en el embudo, cubra hasta aproximadamente 1 cm por debajo del borde.


FIG. 64.

Preparado el filtro, se lo coloca en un soporte para embudos (o se lo sostiene verticalmente de algún otro modo) y se pone un vaso de precipitados limpio, de manera que el vástago del embudo toque su pared interior, para evitar salpicaduras. Se

vierte el líquido a filtrar, mediante una varilla de vidrio (agitador), de modo que dirija el líquido contra la pared del filtro y no hacia el vértice (fig. 65); el extremo inferior de la varilla de vidrio debe estar muy cerca del filtro en la zona que tiene tres hojas, pero sin llegar a tocarlo. No debe llenarse totalmente el filtro con la solución, sino hasta 5-10 mm del borde del papel. El precipitado que se adhiere a las paredes del vaso o de la varilla debe separarse mediante otra varilla con goma o *policeman* (secc. *II, 10,* L).

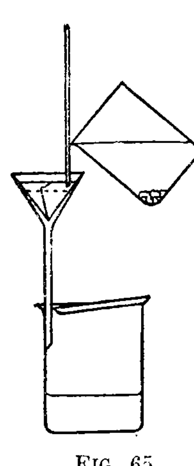


Fig. 65.

Hay embudos de filtración rápida, para análisis, de vidrio resistente como el Phoenix *, o el Pyrex de 60°; tienen un ángulo exacto de 60°, un vástago de 15 cm de largo y comúnmente llevan acanaladuras. La filtración por succión, empleando papel de filtro (ver aparatos secc. *II, 31*), raramente es necesaria; la succión con precipitados gelatinosos o de partículas muy finas arrastra las partículas al interior de los poros del papel y en lugar de aumentar disminuye la velocidad de filtración. Si se emplea succión usando papel de filtro, debe recurrirse a un cono perforado de platino (cono de filtrar) o a un cono de filtrar Whatman (endurecido, nº 51), que se emplea como soporte del papel de filtro.

II, 29. Pasta de papel de filtro. — Dittrich (1904) fué el primero que recomendó el empleo de pasta o pulpa de papel de filtro como coadyuvante en la filtración y lavado de precipitados gelatinosos o de partículas extremadamente pequeñas, que pueden obstruir los poros del papel de filtro común. La pasta de papel se prepara con hojas de papel de filtro cuantitativo **, desmenuzadas, puestas en un frasco de Erlenmeyer, tapado, que contenga agua destilada caliente y se agita fuertemente hasta que se desintegre, formando pasta. Para el mismo uso, pueden adquirirse en el comercio tabletas de pasta de papel de filtro, en dos tipos: "aceleradores Whatman", en paralelepípedos de 2,5 × 1,8 × 0,15 cm de 0,33 g cada uno y con una ceniza de aproximadamente 0,000035 g, y "tabletas sin ceniza" Whatman de 4,25 × 1,8 × 0,4 cm, de 8,28 g cada una y con una ceniza de 0,00025 g aproximadamente. En una precipitación

* De la Townson and Mercer Ltd., Croydon, Inglaterra.

** Son preferibles los papeles de filtración rápida (Whatman nº 41), pues dan pulpa más fácilmente. (*N. del T.*)

corrientemente se emplean uno o dos aceleradores, o un cuarto de tableta, que se desintegran fácilmente en agua. El volumen de pasta de papel empleado debe ser aproximadamente igual al del precipitado gelatinoso. La pasta se agrega *después* que se ha formado el precipitado e *inmediatamente antes* de filtrar. Cuando el volumen de precipitado y pasta de papel son grandes debe usarse un soporte para el papel de filtro, tal como el cono de filtrar Whatman (endurecido, nº 51) y succionar con la bomba, hasta terminar el lavado. No conviene que se sequen totalmente el filtro y el precipitado, porque se puede formar una masa dura que luego será difícil introducir en el crisol, para la calcinación ulterior. Cuando todavía esté húmedo, se pasa al crisol y se termina el secado en el mismo crisol, calentándolo primero sobre llama pequeña, luminosa. Una alternativa sería calentar la masa húmeda en un crisol de sílice, con preferencia del modelo Main Smith (ver secc. *II, 36* B).

La pasta de papel es útil también para clarificar una solución que contenga un precipitado finamente dividido, difícil de coagular.

II, 30. Mantos filtrantes. Crisoles de Gooch. — El primero que empleó un manto filtrante de amianto purificado fué F. A. Gooch (1878). El manto filtrante de amianto se mantenía en un crisol de platino, modelo alto, cuyo fondo tenía numerosos agujeros pequeños. Posteriormente, se emplearon crisoles de porcelana y más recientemente crisoles de sílice. Todos los crisoles de este tipo se denominan crisoles de Gooch. El de porcelana es el más usado por estudiantes y en trabajos de rutina. Cuando se mencione en esta obra el crisol de Gooch, debe entenderse que es de porcelana; en los demás casos se dirá crisoles de Gooch de platino, o de sílice.

El amianto debe ser de calidad conveniente y preparado cuidadosamente; el más apropiado es el de anfíbol, de fibra larga. Gooch especificaba: "amianto anhidro, blanco, sedoso". La tediosa operación de preparar el amianto por ebullición en ácido clorhídrico, etc., la efectúan, ahora, fabricantes de productos químicos, y se puede adquirir "amianto para crisoles de Gooch" a precios razonables, y usarlo con confianza. Cuando el amianto para crisoles se agita en agua, se separa en fibras muy pequeñas y no debe quedar amianto no desintegrado. Los crisoles de Gooch se usan en filtraciones por succión, para lo que se requieren soportes y recipientes que sean suficientemente fuertes para resistir un vacío parcial.

II, 31. Preparación de un crisol de Gooch. — Para el crisol de Gooch (fig. 66, *A*) se emplea, como soporte, el conocido em-

budo o adaptador de Gooch, con un tubo ancho de goma (Fig. 66, *B*), el fondo del crisol debe estar bastante retirado de las paredes del embudo y del tubo de goma que lo mantiene, para que el filtrado no llegue a estar en contacto con la goma. El embudo de Gooch atraviesa un tapón de goma,

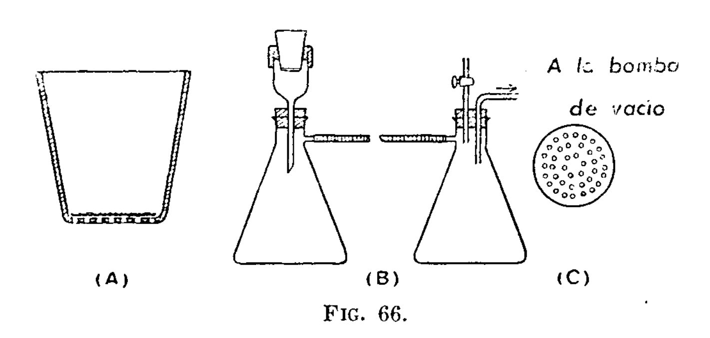
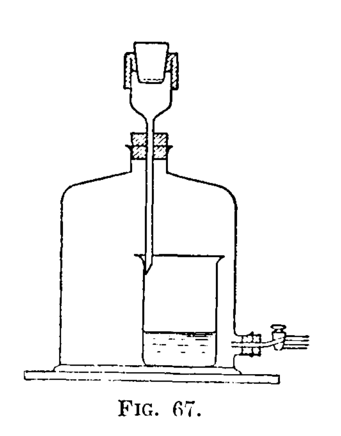


FIG. 66.

monohoradado, colocado en un frasco cónico, de paredes gruesas, con tubuladura lateral para filtración al vacío, de 250-750 ml de capacidad *. El pico del embudo debe estar por debajo de la tubuladura lateral del frasco cónico, para evitar el riesgo de que sea succionado el filtrado. El frasco para filtraciones se acopla a otro de igual capacidad y este último se conecta a una trompa de agua; si por reabsorción el agua de la trompa retrocede, entrará primero en el frasco vacío y no contaminará el filtrado que está en el otro frasco. Es conveniente tener un pequeño regulador de presión, para limitar la diferencia de presión máxima a que debe efectuarse la filtración. Para ello basta colocar una llave de vidrio en el segundo frasco cónico, como en la fig. 66, *B*; o bien, un tubo en T, de vidrio, intercalado entre el segundo frasco y la trompa, con la tubuladura lateral que lleve llave de vidrio o un tubo de goma grueso (tubo de goma para vacío) provisto de pinza a tornillo **.


FIG. 67.

Para ciertos trabajos, conviene recoger el filtrado directamente en un vaso de precipitados, operación que se efectúa con el aparato de la Fig. 67. Consiste en una campana de vidrio

* Impropiamente denominado Kitasato. (*N. del T.*)
** Pinza de Hoffmann. (*N. del T.*)

colocada sobre una placa de vidrio grueso, esmerilado, provista de una tubuladura superior y otra lateral que tiene una llave de tres vías, para establecer o interrumpir la succión. También, en este caso, conviene colocar una trampa, para proteger el filtrado del retroceso de agua de la trompa. El tubo de goma que sirve para conectar el crisol de Gooch al embudo, puede reemplazarse, ventajosamente, por otros dispositivos, como los de la Fig. 68, donde a) es un anillo de goma, grueso, cuya forma se muestra en la figura *, que se ajusta a un embudo de unos 7,5 cm; b) es una arandela de goma gruesa; la parte ancha de la arandela se apoya sobre el borde del embudo de Gooch y la parte interior soporta el crisol. Al succionar se produce una unión hermética entre el borde superior del embudo y la arandela de Gooch.

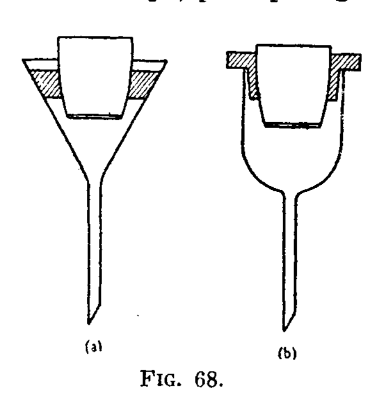


FIG. 68.

El crisol de Gooch debe ser de tamaño apropiado. En la mayoría de los casos se puede emplear un crisol de unos 4 cm de altura, con una capacidad de 25 ml y agujeros de unos 0,5 a 0,8 mm de diámetro. Se coloca el crisol en el dispositivo para filtraciones por succión, y se agrega una suspensión de amianto en agua, hasta la mitad o las dos terceras partes. Se deja estar durante 2-3 minutos, para que las partículas mayores sedimenten en el fondo y, entonces, se aplica suavemente la succión. Cuando ha pasado toda el agua, se lleva al máximo la succión, y en esta forma se consigue un manto filtrante compacto, bien adherido al crisol y de un espesor uniforme de 2-3 mm (ver Fig. 66). Se puede saber si el manto filtrante es de espesor correcto, poniéndolo contra la luz; mirando el manto apenas se debe notar la presencia de los agujeros. Si el manto fuera demasiado fino, se debe agregar más suspensión de amianto y repetir la operación. El manto de amianto se lava a fondo con agua destilada, a succión máxima, hasta que no filtren más fibras finas.

Algunos analistas prefieren colocar una placa perforada de

---

* Provisto, entre otros, por Jencons (Scientific) Ltd., Rosenbank Way, Acton, Londres, W. 3.

La Fisher Scientific Company de Pittsburg, Pa., suministra: I) un soporte de crisol Bailey, similar a b), que se ajusta sobre un embudo de 5 cm y que permite usar crisoles de 25 ml y 35 ml de capacidad; y II) un soporte de crisol Sargent que se compone de una arandela cónica de goma que se puede ajustar sobre un embudo común y tiene una abertura para sostener el crisol.

porcelana (placa de "Witt", fig. 66, *C*) sobre el manto de amianto, para protegerlo y aumentar su estabilidad; en tal caso, debe agregarse un poco más de la suspensión, como para que el amianto alcance a cubrir la placa y la mantenga en su lugar. Este procedimiento es innecesario si se toma la precaución de agregar líquido al crisol tan sólo cuando se esté succionando. Los líquidos deben verterse suavemente en el centro del manto filtrante, empleando una varilla de vidrio; nunca se debe dirigir un chorro de agua, con la piseta, en el crisol preparado. Si se toman estos cuidados, no hay peligro de que la capa filtrante se deshaga y que pasen al filtrado fibras de amianto y precipitado.

El crisol se coloca sobre una pequeña cápsula de calcinación, de modelo chato, de porcelana o de *vitreosil*, y se seca a constancia de peso, a la misma temperatura a la que luego se secará el precipitado. Para temperaturas de hasta unos 250°C debe usarse estufa eléctrica, con termorregulador. Para más altas temperaturas, se calentará el crisol en un horno eléctrico a mufla. De no disponerse de mufla eléctrica, se puede colocar el crisol dentro de otro más grande, de níquel, provisto de un anillo de amiento (como en fig. 69), y calentar directamente a la llama el crisol de níquel. En todos los casos, antes de pesarlo se deja enfriar el crisol en un desecador (secc. *II, 10*, N). El amianto que corrientemente se emplea para crisoles de Gooch pierde peso cuando se lo calienta a temperaturas superiores a 283°C (C. Duval, 1948), por lo que se recomienda no filtrar con crisoles de Gooch precipitados que requieran ser calentados a temperaturas superiores a 280°C. Se puede, en tales casos, emplear crisoles filtrantes de placa porosa (ver más abajo).

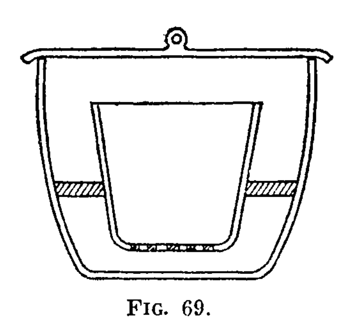


FIG. 69.

II, 32. Crisoles de Munroe. — Un crisol de Gooch, de platino, provisto de un manto filtrante de platino, fué ideado por C. E. Munroe en 1888. El manto de platino se prepara calcinando, en el mismo crisol, una capa de cloroplatinato de amonio humedecido con alcohol. Las ventajas de estos crisoles son: resistencia al ataque químico, rapidez de filtración, retención de precipitados muy finos y posibilidad de ser calentado a temperaturas muy altas. El manto de platino dura casi indefinidamente, porque los residuos pueden eliminarse disolviéndolos en forma tal de no afectar el manto de platino. Pero el elevado

precio de este metal hace que los crisoles de Munroe se empleen raramente en el análisis de rutina; se los usa, a veces, en trabajos de alta precisión, como ser en las determinaciones de pesos atómicos.

II, 33. Crisoles filtrantes con placas porosas. — Estos crisoles filtrantes tienen la ventaja, con respecto a los de Gooch, de que no es necesario preparar el manto filtrante. Los más comunes son los *crisoles con placa de vidrio "sinterizado"*.

Se fabrican de vidrio resistente, como el Pyrex, y poseen un disco poroso obtenido "sinterizando" vidrio molido; la placa porosa está soldada al cuerpo del crisol (fig. 70). Las placas filtrantes pueden tener poros y se designan con los números 1, 2, 3 y 4 con características que figuran en la tabla dada a continuación.

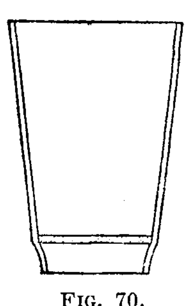


FIG. 70.

CRISOLES FILTRANTES DE VIDRIO "SINTERIZADO"

Crisol nº	*Diámetro de poro, promedio* μ	*Empleo*
1	100-120	Partículas muy gruesas.
2	40- 50	Partículas gruesas.
3	20- 30	Partículas medianas.
4	5- 10	Precipitados muy finos, por ej. sulfato de bario.

Los crisoles filtrantes que se emplean con más frecuencia son los de forma alta y los de forma baja y ancha. Para la mayoría de los trabajos son convenientes los de 30 ml de capacidad.

Los crisoles de vidrio sinterizado tienen las ventajas siguientes: a) son hechos totalmente de vidrio, material resistente a muchos reactivos químicos, excepto el ácido fluorhídrico y los álcalis concentrados, calientes; b) se los puede secar, a constancia de peso, a 100-150°C; y c) se limpian fácilmente. Estos crisoles, con ciertas precauciones, pueden calentarse hasta unos 400°C. El vidrio Pyrex se ablanda aproximadamente a 610°C y pueden producirse tensiones permanentes a temperaturas superiores a 430°C. Para temperaturas superiores a los 200°C, deben ser calentados en una estufa u horno eléctrico, dejándolos enfriar luego, en la misma estufa u horno, hasta unos 200°C, antes de retirarlos para colocarlos en el desecador.

Pueden emplearse *crisoles filtrantes Vitreosil* * a más de 200°C. Son similares a los crisoles de vidrio sinterizado y se fabrican también en los números 1, 2, 3 y 4, pero se hacen de sílice pura, fundida, Vitreosil. Pueden ser usados a temperaturas de hasta 1000°C y no hay peligro de que se rompan por un cambio brusco de temperatura. Estos crisoles son atacados por fosfatos, hidróxidos alcalinos y ácido fluorhídrico, pero son muy resistentes a los demás reactivos químicos.

El crisol filtrante de porcelana porosa también tiene muchas ventajas sobre el crisol de Gooch. Es de porcelana, esmaltado por dentro y por fuera, y con fondo de porcelana porosa. La Worcester Royal Porcelain Co. ** fabrica un tipo de crisol (forma de Gooch) de varios tamaños y un diámetro promedio de poro de 5 a 10 micrones, conveniente para la mayor parte de las necesidades del análisis cuantitativo. Esta misma firma también fabrica crisoles con un diámetro promedio de poro de 10 a 15 micrones. Estos crisoles pueden calentarse a temperaturas tan altas (1000°C) como las que resisten los crisoles de porcelana, pero la temperatura debe elevarse lentamente debido a que en la unión entre el disco poroso y la porcelana, a la cual está soldado, se pueden producir tensiones si el calentamiento es brusco. No debe emplearse la llama directa. Para calcinar los crisoles filtrantes, se colocan dentro de pequeñas cápsulas chatas, para proteger la placa porosa. La Selas Corporation of America *** ofrece un amplio surtido de crisoles filtrantes con las designaciones XF, XFF, 10 y 01, cuyas características figuran en la tabla siguiente.

CRISOLES FILTRANTES SELAS

Designación	*Diámetro de poro*	
	medio μ	*máximo* μ
XF	50	100
XFF	20	40
10	4,4	8,8
01	3,0	6,0

Los crisoles 10 y 01 tienen gran aplicación en los trabajos de análisis. Los crisoles Selas son químicamente inertes y resisten a todas las soluciones que no ataquen la sílice, pero son

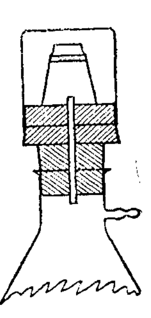
* De The Thermal Syndicate Ltd., Wallsend, Inglaterra.

** Worcester Royal Porcelain Co. Ltd., Curzon Street, Londres, W. 1, Inglaterra.

*** Selas Coporation of America, Erie Avenue y D. Street, Filadelfia 34, Pa., EE. UU.

atacados por el ácido fluorhídrico, los fluoruros solubles y los álcalis concentrados. Su alta resistencia térmica les permite soportar cambios bruscos de temperatura. Estos crisoles se pueden calentar a más de 1000°C y resisten el calentamiento directo de un mechero poderoso; sin embargo, debido a la posible acción de los productos de la combustión sobre el precipitado, se recomienda que el calentamiento directo a la llama se efectúe en cápsulas especiales para calcinación, que fabrica la Selas Corporation. Los crisoles filtrantes de porcelana porosa pueden, también, calentarse en un crisol de níquel más grande (fig. 69), o en un horno de mufla. Son crisoles baratos y por esto son muy usados en los trabajos prácticos de los cursos de análisis cuantitativo. Se emplean tal como se describió para los crisoles de Gooch (fig. 68, *a* representa un soporte para embudo de 7,5 cm), excepción hecha, naturalmente, de que no requieren ninguna preparación.

Los crisoles con placas porosas se limpian separando directamente la mayor parte del sólido; y luego eliminando el resto por disolución, con un disolvente apropiado. También pueden limpiarse haciendo pasar en sentido inverso, por succión, agua u otro líquido. La operación está claramente indicada en la fig. 71: se coloca el crisol en el interior del tubo ancho de vidrio, cubriendo el tubo delgado que atraviesa el tapón de goma y que conduce al frasco para filtraciones al vacío, en el que mantiene una presión reducida mediante una succión conveniente. Los crisoles con placa porosa no deben limpiarse, por fusión, con bisulfato de potasio o de sodio porque la cristalización de la sal. en los poros del filtro, raja el crisol, al enfriarse.


FIG. 71.

Una solución caliente 0,1 M de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (ver secc. *III, 148*) es un excelente disolvente para la mayoría de los precipitados que resultan en el análisis (con excepción de sulfuros y ferricianuros). Se pueden disolver: sulfato de bario, oxalato de calcio, fosfato de calcio, óxido de calcio, carbonato de plomo, yodato de plomo, oxalato de plomo y fosfato amónico magnésico. El crisol se sumerge totalmente en la solución caliente, o bien se hace pasar la solución, por succión, a través del crisol.

II, 34. Lavado de precipitados. — Muchos precipitados se forman en presencia de uno o más compuestos solubles, que con frecuencia no son volátiles a la temperatura a la que el precipitado, se seca o calcina; es necesario, por esto, lavar el pre-

cipitado, para eliminar esas sustancias tanto como fuere posible. Para eliminar la o las substancias solubles debe emplearse el menor volumen de líquido de lavado, pues ningún precipitado es absolutamente insoluble. Para comprobar si, por lavado, se han eliminado las sustancias solubles que impurifican el precipitado, se investiga cualitativamente algún ion, fácil de reconocer, de la sustancia soluble, en una porción pequeña del filtrado *. Se debe lavar con porciones pequeñas de líquido de lavado, que se deja escurrir bien entre cada lavado y no emplear una o dos porciones grandes, o agregar nuevas porciones de líquido de lavado, mientras en el filtro aun queda líquido sin filtrar (ver secc. *I, 60*). El precipitado nunca debe ocupar más de un tercio o un medio del papel de filtro, y el líquido de lavado no deberá llegar a menos de 5 mm del borde del papel de filtro.

El líquido de lavado ideal cumple con las siguientes condiciones:

1) no tiene ninguna acción disolvente sobre el precipitado, pero disuelve fácilmente las sustancias extrañas;
2) no peptiza el precipitado;
3) no forma ningún producto volátil o insoluble con el precipitado;
4) es fácilmente volátil a la temperatura a que se calienta el precipitado;
5) no contiene ninguna sustancia que interfiera en las determinaciones a efectuar con el filtrado.

En la práctica, el líquido de lavado a emplear deberá cumplir, cuanto fuera posible, las condiciones anteriores.

No se emplea generalmente agua pura, a menos de que nó peptice cantidades apreciables del precipitado. Si el precipitado es algo soluble en agua, se lava con una solución de una sustancia que tenga un ion común con el precipitado, distinto del que se determina, pues un compuesto escasamente soluble en agua es menos soluble en una solución diluída de un electrólito con el que tenga un ion común (Secc. *I, 9*). Así, por ejemplo, un precipitado de oxalato de calcio se lava con solución diluída de oxalato de amonio. Si el precipitado tiende a peptizarse y pasa a través del papel de filtro, como se observa, con frecuencia, en precipitados gelatinosos o coposos, debe emplearse una solución de lavado que contenga un electrólito (compárese, sección I, 56).

* En las técnicas analíticas, al referirse al lavado, se dice, por ejemplo: *lavar hasta eliminación de cloruros*, lo que significa que se debe lavar con agua, o con una solución apropiada (naturalmente que no contenga cloruros) hasta que tomando un volumen pequeño del filtrado, acidulando con ácido nítrico (si fuera necesario) al agregar solución de nitrato de plata no se produce precipitado o, a lo sumo, una ténue opalescencia. *(N. del T.)*

La naturaleza del electrólito no tiene importancia, si no actúa sobre el precipitado durante el lavado y se volatiliza en el calentamiento final. Para este fin, se usan comúnmente sales de amonio; así, se emplea una solución de nitrato de amonio para lavar hidróxido férrico; también, en ciertos casos, se usan soluciones de ácidos volátiles; así, el cloruro de plata se lava con ácido nítrico diluído. En algunos casos puede elegirse una solución que reduzca la solubilidad del precipitado e impida, a la vez, la peptización. Al lavar los precipitados que tienden a oxidarse durante el lavado, no deben dejarse escurrir totalmente, empleándose una solución de lavado especial que transforme el compuesto oxidado en el precipitado original, por ejemplo, solución acidulada de sulfuro de hidrógeno, para lavar sulfuro de cobre. Los precipitados gelatinosos, como el hidróxido de aluminio, requieren más lavado que los cristalinos, como el precipitado de oxalato de calcio. Al lavar precipitados gelatinosos existe también peligro de formación de canales, cuando se deja escurrir totalmente el líquido de lavado; estos precipitados deben lavarse, tanto como fuere posible, por decantación.

Se habrá observado que no figuran aún todos los detalles de la técnica de la filtración, porque la filtración de un precipitado está tan íntimamente asociada a la operación del lavado, que no debe tratarse la filtración hasta que se haya bosquejado, por lo menos, el lavado.

II, 35. Técnica de la filtración. — Cuando se ha preparado el filtro apropiado (papel de filtro, crisol de Gooch, etc.), se vierte, tanto como fuere posible, el líquido sobrenadante, sin remover el precipitado, dirigiendo el líquido con una varilla de vidrio mantenida contra el pico del vaso de precipitados (compárese; Fig. 65). Como ya se ha dicho, no debe llenarse demasiado el filtro. En muchos casos, puede efectuarse el *lavado por decantación*, en particular, si el precipitado sedimenta rápidamente, o si es gelatinoso. Al precipitado que se encuentra en el vaso se agrega unos veinte a cincuenta ml de la solución de lavado; se agita y se deja sedimentar. Si la solubilidad del precipitado lo permite, la solución debe calentarse, pues, entre otros motivos, se aumenta, con ello, la velocidad de filtración. Cuando el líquido sobrenadante está límpido, se lo decanta tanto como fuere posible y se lo filtra. Esta operación se repite tres a cinco veces (o tantas como sea necesario) antes de pasar el precipitado al filtro. Primero se hace pasar la mayor parte del precipitado, mezclándolo con la solución y vertiendo la suspensión; la operación se repite hasta que casi todo el precipitado se haya retirado del vaso. El precipitado adherido a las paredes y al fondo del vaso se pasa al filtro tomando el vaso

con la mano izquierda y manteniendo firmemente el agitador (varilla de vidrio), apoyado en el borde del vaso, con el índice, de modo que el extremo sobresalga 2-3 cm del pico; la piseta se usa con la mano derecha. Se inclina el vaso, y se dirige un chorro de agua o líquido de lavado contra el precipitado, para despegarlo y arrastrarlo con el líquido y enviarlo, mediante la varilla, al filtro. La operación que representa la Fig. 72, es una filtración con papel de filtro. La solubilidad de algunos precipitados impide lavarlos por decantación; en estos casos, se pasa *todo* el precipitado al filtro como se ha descripto.

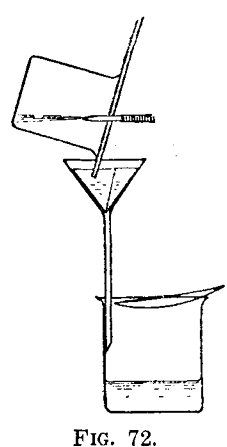


FIG. 72.

Después de este tratamiento, pueden encontrarse aún pequeñas cantidades de precipitado adheridas a las paredes del vaso. Se las saca frotando con una varilla con goma o *policeman* (secc. *II, 10* L); cuando se han despegado todas las partículas, se lava la varilla o *policeman* con la solución de lavado y se termina de pasar el precipitado al filtro.

Cuando el precipitado se lava en el filtro, en las últimas etapas, la solución de lavado se dirige circularmente a lo largo del borde del papel de filtro y después, gradualmente, hacia el vértice del cono. Debe continuarse el lavado hasta la eliminación de las impurezas solubles debidas al agua madre que acompañan al precipitado. Para establecer el final del lavado, se toman porciones pequeñas del filtrado y mediante una reacción química sencilla y sensible, se investiga algún ion presente en el agua madre que acompañaba al precipitado. Para tomar una muestra del filtrado, cuando la filtración se efectúa por succión, se cuelga un tubo de ensayo corto, mediante alambre o hilo, debajo del pico del embudo de Gooch.

II, 36. Secado y calcinación de precipitados. — Después que un precipitado ha sido filtrado y lavado, debe tener antes de pesarlo, composición definida. El tratamiento a seguir depende de la naturaleza del precipitado y del medio filtrante; generalmente consiste en el secado o calcinación del precipitado. La denominación de esta operación, secado o calcinación, depende de la temperatura a la que el precipitado se debe calentar. No existe, sin embargo, ninguna temperatura definida, debajo o sobre la cual se dice que se seca o se calcina. Corrientemente se llama *secado* cuando la temperatura no excede a 250°C (tem-

peratura máxima de las estufas eléctricas corrientes con termorregulador); y *calcinación*, cuando pasa los 250°C, hasta por ejemplo 1.200°C *. Los precipitados que deben secarse, se filtran por papel de filtro, crisol de Gooch, o crisoles filtrantes, con placa porosa, de vidrio o de porcelana. Los precipitados que deben calcinarse, se filtran por papel de filtro, crisoles filtrantes de porcelana porosa o de Vitreosil —o menos común— crisoles de Gooch de platino o crisol de Munroe. Cuando se emplean crisoles filtrantes se calcina colocándolos en una cápsula de calcinación especial o en un crisol más grande, de níquel o de platino, como en la fig. 69, y calentando con un mechero apropiado (secc. *II, 10* A). Estos crisoles y cualquier otro tipo de crisol también pueden calentarse en un horno eléctrico a mufla, equipado con pirómetro y regulador de temperatura.

Muchos de los precipitados que deben ser calcinados se filtran por papel de filtro. La técnica de la calcinación depende de que se pueda o no calcinar el precipitado, en contacto con el papel de filtro. Debe recordarse que algunos precipitados como por ejemplo el sulfato de plomo, pueden reducirse o sufrir alteración en contacto con el papel de filtro o con los productos de su descomposición.

A. Combustión del papel de filtro en presencia del precipitado. — Para esta operación, suelen emplearse (particularmente por los estudiantes) crisoles de porcelana, porque son más baratos. Los crisoles de sílice, aunque algo más caros, se prefieren, a causa de su mayor resistencia térmica. Primero se calcina el crisol vacío, a constancia de peso (por ejemplo, a ± 0,0002 g), a la misma temperatura a la que finalmente debe ser sometido el precipitado. El papel de filtro y el precipitado bien escurrido se retiran cuidadosamente del embudo; el papel de filtro debe doblarse convenientemente para encerrar el precipitado, cuidando de no desgarrar el papel **. El paquete, así formado por el papel de filtro y el precipitado, se coloca convenientemente en el crisol ya pesado (tarado); el crisol se pone sobre un triángulo de pipa o mejor de cuarzo o nicrom, que está mantenido por un aro de hierro, como se ve en la Fig. 73 ***. El crisol

---

* En un laboratorio modernamente equipado, el *secado* se efectúa en estufa y la *calcinación* en *mufla*, la operación se designa así, un tanto arbitrariamente, por el aparato que se emplea. *(N. del T.)*

*** Los precipitados voluminosos, como los que contienen pulpa de papel de filtro, conviene eliminarles la mayor parte de agua, por un secado preliminar en una estufa a 100 - 150°C.

*** Es preferible sujetar el triángulo al aro doblando los extremos de alambre contra el aro, en lugar de mantenerlo apoyado sobre un trípode. En el primer caso, las operaciones con el crisol son más fáciles y, además, puede regularse fácilmente la altura del crisol por arriba del mechero.

se pone algo inclinado, como indica la figura *, y se lo cubre parcialmente con la tapa, que, en parte, se apoya sobre el triángulo. Un mechero con llama muy pequeña se coloca, entonces, por debajo de la tapa del crisol; se consigue, así, un secado rápido y sin peligro. Cuando se ha eliminado la humedad, se aumenta algo la llama, lo suficiente para carbonizar *lentamente* el papel. No debe dejarse inflamar el papel, porque debido al rápido escape de los productos de combustión se produciría un arrastre de partículas finas del precipitado. Si, por acaso, se enciende, se extingue la llama colocando la tapa sobre la boca del crisol, empleando las pinzas del crisol. Cuando se ha carbonizado totalmente el papel y no se desprenden más vapores, se corre el mechero para que la llama esté debajo del crisol, y el carbón se quema entonces, lentamente, aumentando gradualmente la llama **. Después que se ha quemado todo el carbón, se cubre totalmente el crisol (si se desea, puede colocarse el crisol en posición vertical) y se calienta, hasta la temperatura deseada, mediante llama de un Runsen, Méker o Fisher. Se requieren unos 20 minutos para carbonizar el papel y 30-60 minutos para la calcinación.

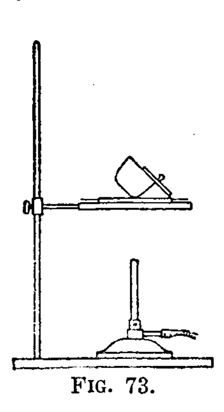


FIG. 73.

Cuando la calcinación se ha terminado, se retira la llama y, después de 1-2 minutos, se colocan el crisol y la tapa en un desecador que contiene un desecante apropiado (Secc. *II, 10 N)*, y se deja enfriar durante 25-30 minutos. Se pesa el crisol con su contenido y la tapa. El crisol y su contenido vuelven a ser calcinados a la misma temperatura, durante 10-20 minutos, se dejan enfriar en un desecador, como antes, y se pesan de nuevo. Se repite esta operación hasta constancia de peso. *** Los crisoles deben tomarse con pinzas limpias.

B. Empleo del crisol con tapa interior dentada. — Una mejora de la tapa de crisol se debe a J. D. Main Smith (1925). Es una tapa interior, con reborde vertical dentado, que se adapta dentro de un crisol de forma achatada; la superficie superior de latapa está a 1 cm del borde del crisol (Fig. 74). Tiene las ventajas siguientes: I) los gases o vapores que se desprenden en

* Al estar el crisol inclinado, la base debe apoyar sobre un lado del triángulo y no los bordes de la base sobre dos lados para aumentar su estabilidad. *(N. del T.)*

** Si el carbón formado sobre la tapa se quema lentamente, puede calentarse, por separado, directamente a la llama, manteniéndola con pinzas de crisol.

*** A este conjunto de operaciones se le denomina "calcinar a constancia de peso", que en la práctica significa que entre las dos pesadas sucesivas, después de las correspondientes calcinaciones de 10 ó 20 minutos haya una diferencia de no más de 0,0002 g. El mismo criterio se aplica a "secado a constancia de peso". *(N. del T.)*

la operación pueden salir libreemnte; II) se evitan las pérdidas por arrastre, salpicaduras y decrepitación; III) se puede observar sin dificultad el contenido del crisol, pues la tapa se vuelca fácilmente hacia un lado, empujándola suavemente con las pinzas de crisol limpias, lo que no es necesario cuando la tapa es de sílice transparente; IV) se puede, con facilidad, agregar líquidos vertiéndolos sobre la tapa, pues la dentadura permite que pasen al crisol. Hay crisores Vitreosil de 15, 25, 40 y 50 ml de capacidad, con tapas dentadas; son relativamente económicos. Las tapas de sílice transparente también se pueden adquirir por separado.

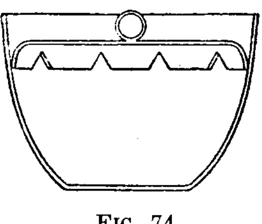


FIG. 74.

Para efectuar la calcinación, se coloca en el crisol con tapa dentada previamente calcinado y pesado (tarado), el papel de filtro con el precipitado aún húmedos y se efectúa la operación como se describió en A. Debe usarse un crisol suficientemente grande (comúnmente, de 40 ml de capacidad) ; no es desventajoso un crisol demasiado grande. Después de carbonizado el papel y cesado el desprendimiento de vapores, se retira la tapa y se la pone dada vuelta, sobre un vidrio de reloj; se termina la combustión del carbón calentando al rojo, en la forma usual. Si la tapa se ha ennegrecido durante el calentamiento preliminar, mediante las pinzas limpias, se la mantiene dada vuelta, tomándola por el anillo, y se la calcina, cuidadosamente, empleando una llama pequeña, sobre el crisol destapado, hasta eliminación del carbón; entonces, vuelve a ponerse la tapa limpia en el crisol, cuidando de que toda partícula del residuo de la calcinación, caiga en el crisol. El crisol y la tapa se calcinan, entonces, a la temperatura apropiada, hasta constancia de peso.

C. Combustión del papel de filtro separadamente del precipitado. — Este método se emplea cuando la sustancia se puede reducir al calcinarla con el papel, como por ejemplo: sulfato de bario, sulfato de plomo, óxido de bismuto, óxido de cobre, etc. El embudo que contiene el papel con el precipitado se cubre con un papel en el que se ha escrito la fórmula del precipitado y otros datos convenientes; se afirma el papel sobre el embudo, doblando lo que excede sobre el borde, de modo que se adapte a la parte cónica, externa del embudo. El embudo se coloca en la estufa de vapor, o en una estufa de secado, a 100-105° C, durante 1-2 horas, o hasta que esté totalmente seco. Se pone sobre la mesa una hoja de papel glaseado ("glacé") de unos 25 cm, blanco o negro, para contrastar con el color del precipitado, al abrigo de corrientes de aire. Se retira del embudo el filtro secado y se

saca del papel la mayor parte del precipitado, pasándolo a un vidrio de reloj puesto sobre el papel glaseado, lo que se hace fácilmente, frotando con mucha suavidad, sobre sí misma, la cara del papel de filtro que tiene el precipitado cuando la porción mayor del precipitado ya se ha sacado y recogido sobre el vidrio de reloj. Las partículas pequeñas del precipitado que pudieron caer sobre el papel glaseado se pasan al crisol mediante un pequeño pincel de pelo de camello. El vidrio de reloj que contiene el precipitado se cubre con otro más grande o con un vaso de precipitados. Se dobla cuidadosamente el papel de filtro y se lo coloca en el interior de un crisol de porcelana o sílice, previamente pesado (tarado). Se pone el crisol sobre un triángulo y se quema el papel de filtro tal como se ha indicado en el primer párrafo de esta sección. El crisol se deja enfriar y el residuo de la calcinación se somete a un tratamiento químico apropiado para transformar el material reducido o modificado, en el compuesto que ha de pesarse. Se coloca, entonces, el crisol frío sobre el papel glaseado y se pasa cuidadosamente la parte principal del precipitado del vidrio de reloj, al crisol, mediante el pincel pequeño. Finalmente, se calcina el precipitado a constancia de peso, calentándolo a la temperatura que corresponda.

Para estas calcinaciones, puede usarse también el crisol de Main Smith. El papel de filtro secado, del cual como ya se ha descripto, se ha separado la mayor parte del precipitado, se quema del modo ya indicado. Se dejan enfriar el crisol y la tapa; se vierte sobre la tapa una pequeña cantidad del reactivo necesario para transformar el material reducido o modificado en el compuesto deseado; se calienta gradualmente hasta la temperatura requerida. Luego se deja enfriar el crisol, se coloca sobre una hoja de papel glaseado, se le agrega la parte principal del precipitado y se calcina a constancia de peso, a temperatura apropiada.

II, 37. Uso y cuidado del material de platino. — El platino tiene un punto de fusión muy alto (1770° C). El metal puro es, sin embargo, demasiado blando para el uso general; por esto, siempre se lo endurece con pequeñas cantidades de rodio, iridio u oro. Esas aleaciones son algo volátiles a temperaturas superiores a 1100°C, pero tienen la mayor parte de las propiedades ventajosas del platino puro, entre ellas su resistencia química a muchos reactivos como, por ejemplo, los carbonatos alcalinos en fusión y el ácido fluorhídrico (las excepciones se dan más adelante); excelente conductividad del calor y adsorción extremadamente pequeña de vapor de agua. Un crisol de platino de 25 ml tiene un área total, interna y externa, de 80-100 cm^2, por lo que el error debido a volatilidad puede ser apreciable si el crisol

está hecho de una aleacción rica en iridio. En la tabla siguiente, se dan las pérdidas aproximadas, en peso de crisol, expresadas en mg por 100 cm² por hora, a la temperatura que se indica:

Temp. (°*C*)	*Pt puro*	*Pt* 99 % *Ir* 1 %	*Pt* 97,5 % *Ir* 2,5 %
900	0,00	0,00	0,00
1000	0,08	0,30	0,57
1200	0,81	1,2	2,5

La pérdida de peso de los crisoles de platino depende de su composición (puede ser distinta para diferentes crisoles) y debe de tenerse en cuenta cuando se efectúan calcinaciones a temperaturas elevadas en trabajos de precisión. Cuando las posibilidades financieras son limitadas, debe tratarse de adquirir por lo menos dos crisoles de 25 ml de capacidad, con sus correspondientes tapas. Es útil, además, tener crisoles de 10 ml de capacidad y cápsulas de platino de 100, 300 y 500 ml de capacidad.

Los crisoles de platino deben apoyarse sobre triángulos del mismo metal o de cuarzo. No deben emplearse triángulos de nicrom o de otras aleaciones *; los triángulos de pipa pueden contener suficiente hierro como para dañar el platino. Los crisoles de platino calientes se deben manipular con pinzas para crisoles, con puntas de platino, o con pinzas comunes cuyas puntas se han recubierto con lámina de platino (zapatas) y aseguradas si fuera necesario con alambre de platino. Las pinzas de bronce o de hierro no protegidas con zapatas de platino manchan los crisoles. El material de platino no debe estar expuesto a llamas luminosas ni al cono interior de la llama de gas (ver Fig. 75);

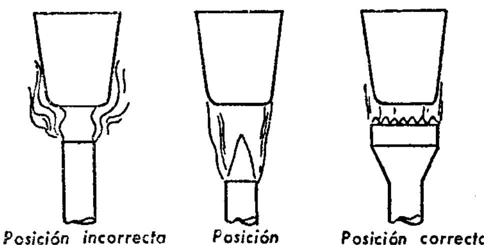


Fig. 75.

* Los triángulos de nicrom o de cromel (aleaciones de aproximadamente níquel 80 % y cromo 20 %, sin hierro), al ser calentado a la llama, a alta temperatura, se recubren de una película de óxidos que aísla al metal; por ello, se puede apoyar, en caliente, para efectuar calcinaciones, material de platino, sin que se manche. *(N. del T.)*

esto puede producir la desintegración de la superfiice del metal haciéndolo quebradizo, debido, probablemente, a la formación de un carburo de platino.

Debe tenerse presente que a altas temperaturas el platino es permeable a los gases de la llama, los que pueden reducir ciertas sustancias que, de otro modo, no serían afectadas. Por esto, si un crisol tapado se calienta mediante llama de gas, en el crisol hay una atmósfera reductora; en un crisol abierto, la difusión en el aire es tan rápida que el efecto reductor no es apreciable. Así, si se calienta óxido férrico en un crisol tapado, se reduce parcialmente a hierro metálico que se alea con el platino, manchándolo; el sulfato de sodio se reduce parcialmente a sulfuro de sodio. Por esto, conviene, en la calcinación de compuestos de hierro o sulfatos, colocar el crisol en posición inclinada, con libre acceso de aire.

El material de platino se puede emplear, sin deterioro apreciable * en:

1. Fusiones de: *a)* carbonato de sodio o mezcla fundente, *b)* bórax, *c)* bifluoruros alcalinos y *d)* bisulfatos alcalinos (débil ataque, arriba de 700° C, que se disminuye con el agregado de sulfato de amonio).

2. Evaporaciones de: *a)* ácido fluorhídrico, *b)* ácido clorhídrico en ausencia de oxidantes que motiven la producción de cloro y *c)* ácido sulfúrico concentrado, que puede atacar débilmente.

3. Calcinación de: *a)* sulfato de bario y sulfatos de metales que no son fáciles de reducir a metal, *b)* carbonatos alcalinotérreos, oxalatos, etc., y *c)* óxidos que no son fácilmente reducibles a metal, por ejemplo: CaO, SrO, BaO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Mn_3O_4, TiO_2, ZrO_2, ThO_2, MoO_3 y WO_3.

Debido a que se *ataca* no debe emplearse material de platino en las operaciones siguientes:

1. Calentamiento con los líquidos: *a)* agua regia, *b)* ácido clorhídrico con sustancias oxidantes, *c)* mezclas líquidas que desprendan bromo o yodo, *d)* ácido sulfúrico concentrado (débil ataque que, sin embargo, carece de importancia en la mayoría de los casos) y *e)* ácido fosfórico concentrado (una acción débil pero apreciable después de un calentamiento prolongado).

2. Calentamiento con las sustancias siguientes al estado sólido, fundidas y como vapores: *a)* óxidos, peróxidos, hidróxidos, nitratos, nitritos, sulfuros, cianuros, ferrocianuros de metales alcalinos y alcalinotérreos; *b)* plomo fundido, plata, cobre, bismuto, estaño u oro o mezclas que producen esos metales por re-

---

* Del folleto *Platinum Laboratory Apparatus*, publicado por Johnson Matthey and Co. Ltd., Hatton Garden, Londres, E. C. 1, Inglaterra. Para más detalles, consultar el folleto.

ducción; *c)* fósforo, arsénico o antimonio o mezclas que producen estos elementos por reducción, particularmente fosfatos en presencia de sustancias reductoras; *d)* azufre (ligero ataque), selenio y telurio; *e)* halogenuros volátiles (incluso el cloruro férrico), especialmente los que se descomponen con facilidad; *f)* todos los sulfuros o mezclas que contienen azufre y un carbonato o hidróxido, y *g)* por seguridad, sustancias de composición desconocida.

Limpieza y conservación del material de platino. — Todos los aparatos de platino, crisoles, cápsulas, etc. deben mantenerse limpios, bruñidos, sin deformaciones ni abolladuras. Si, por ejemplo, un crisol de platino está manchado, se funde en él un poco de carbonato de sodio; la masa fundida se vierte sobre una piedra seca o sobre una plancha de hierro; lo que queda adherido en el crisol se elimina por disolución con agua y, finalmente, se digiere con ácido clorhídrico diluído al medio (1 + 1); este tratamiento puede repetirse, si fuera necesario. Si la fusión con carbonato de sodio no da resultado se efectúa otra con bisulfato de potasio, aunque ataca algo el platino. En algunos casos puede ser necesario ácido fluorhídrico o bifluoruro de potasio. Las manchas de hierro pueden eliminarse agregando 1-2 g de cloruro de amonio p. a. y calentando fuertemente durante 2-3 minutos, con un mechero, el crisol tapado.

Si la superficie ha perdido brillo, se la pule con polvo fino de plata de, por ejemplo, 70 a 100 mallas. Debe comprobarse examinándolo al microscopio, que el polvo sea de granos redondeados y que esté libre de partículas angulosas de arena, que podrían rayar el metal. El polvo humedecido se aplica con el dedo o con un paño blando.

Los recipientes de platino deben manipularse con cuidado, para evitar abolladuras, deformaciones o mellado. Los crisoles de platino no deben ser presionados para que suelten la pastilla formada por el producto de la fusión, cuando se efectúa disgregación. Hay moldes de madera para crisoles y cápsulas; son muy convenientes para eliminar las deformaciones y abolladuras del material de platino.

II, 38. Placas perforadas para soporte de crisoles. — Cuando debe evitarse que los gases de la llama lleguen al interior de un crisol durante la calcinación (por ejemplo: en la calcinación del óxido férrico), se emplea una placa cuadrada de Vitreosil, de unos 10 cm de lado, con una abertura redonda de tamaño suficiente como para que el crisol se introduzca hasta sus dos terceras partes. La placa se mantiene inclinada unos 30°, respecto de la horizontal, mediante un soporte con pinza; o bien se puede colocar la placa sobre un trípode. También se usan planchas

de amiento, pero tienen la desventaja de que las fibras pueden adherirse al crisol; este inconveniente es de menor importancia si se emplea "uralita". Para obtener la temperatura máxima se puede utilizar una hoja de amianto, "uralita" o Vitreosil con un agujero relativamente grande, de unos 5 cm de diámerto, sobre el cual se coloca una hoja fina de platino, con una abertura de tamaño adecuado para sostener el crisol.

REDUCCIONES CON METALES

II, 39. *A. Reductor de Jones.* — Un tubo de vidrio lleno con granallas de cinc amalgamado, es un "reductor de Jones". Si las soluciones con ácidos sulfúrico o clorhídrico de iones reducibles, tales como Fe^{+++}, Mo^{6+}, Ti^{4+} o Cr^{+++}. se hacen pasar por el reductor de Jones; se produce una reducción cuantitativa a Fe^{++}, Mo^{+++}, Ti^{+++}, Cr^{++}. Los iones reducidos pueden, entonces, determinarse por titulación, con una solución valorada de un oxidante apropiado. En algunos casos, por ejemplo, para los iones titanoso, Ti^{+++} y cromoso, C^{++}, se debe recoger y mantener la solución en una atmósfera libre de oxígeno después de haber efectuado la reducción.

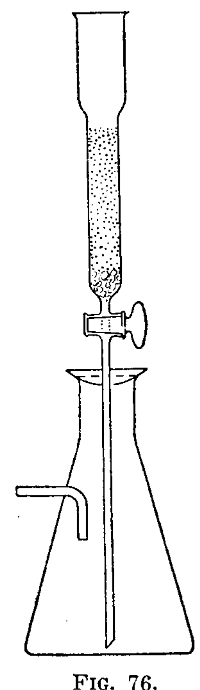


FIG. 76.

En la secc III, 51 B se dan más detalles de las aplicaciones del reductor de Jones. Las desventajas del reductor de Jones son las siguientes: I) deben emplearse volúmenes grandes de soluciones; II) requiere una columna relativamente larga de cinc amalgamado; y es difícil disponer de cinc libre de hierro, lo que impone efectuar una determinación en blanco, por lo que se prefiere el reductor de cadmio, para efectuar la reducción de dichos iones, con excepción de la del hierro.

B. Reductor de cadmio. — Este reductor actúa en forma similar al de Jones. Es suficiente una columna más corta (unos 10 cm en lugar de 30-40 cm, como se necesita para el de Jones) y además no requiere succión. Un aparato simple es el que se muestra en la Fig. 76. El tubo que lleva la carga de cadmio es de 10 cm de largo y 18 mm de diámetro; la porción superior, de mayor diámetro, es de 75 ml de capacidad, y el tubo debajo de la llave es de 25 cm de largo. El frasco de titulación, de 750 ml de capacidad, está provisto de un tubo lateral, soldado (o un

dispositivo equivalente), que sirve para introducir el gas inerte; el frasco cónico se cubre con un vidrio de reloj que tiene un agujero central.

El polvo de cadmio se puede preparar electrolíticamente. Dos discos de platino de 4,5 cm de diámetro se disponen, separados por 5 cm, en un recipiente cilíndrico, de vidrio, de 7 cm de diámetro; el disco inferior se hace actuar como cátodo y el superior como ánodo. El electrólito es una solución concentrada de sulfato de cadmio, acidulada con ácido sulfúrico diluído. La densidad de corriente debe ser de 30 amp/dm^2. Una corriente de 5 amp precipita 5 g de cadmio en polvo fino, cristalino, aproximadamente en 1 hora. Cuando la concentración del ion de cadmio ha disminuído tanto, que se desprenda hidrógeno en el cátodo, debe agregarse más sulfato de cadmio para evitar la formación de esponja de cadmio. La casa E. Merck, provee cadmio en gránulos, apropiado para el reductor; deben dejárselos en digestión con ácido sulfúrico $2N$, para eliminar el óxido de la superficie.

Se da a continuación la técnica de la reducción de un compuesto de titanio, Ti^{4+}, como ejemplo ilustrativo de la manipulación de un compuesto reducido, Ti^{+++}, fácilmente oxidable por el oxígeno. Se llena la columna con agua hervida y se agrega cadmio hasta ocupar unos 10 cm de altura, cuidando de eliminar todas las burbujas de aire. Las soluciones y reactivos que deben pasar a través estarán libres de aire (lo que se consigue por ebullición). Primero se llena el frasco de titulación con dióxido de carbono o nitrógeno libre de oxígeno; los vestigios de oxígeno en el gas se eliminan haciéndolo burbujear en una solución de cloruro -cremoso. El reductor se lava varias veces con ácido sulfúrico $2N$ y se desechan los líquidos de lavado; en cada lavado, no debe dejarse que el nivel del líquido descienda por debajo de la superficie de los gránulos de cadmio, es decir, el metal debe estar *siempre* cubierto de líquido. El vástago del reductor de cadmio se introduce, entonces, en el frasco de titulación, y la solución de titanio (que puede ser 1-2 N en ácido clorhídrico o sulfúrico) se deja pasar por la columna. El caudal se regula, con la llave, a 50-70 ml por minuto.

Se lava la columna de cadmio con 100 ml de ácido clorhídrico o sulfúrico, 1-2 N, agregado en porciones de 20 ml. Se retira el aparato reductor de cadmio y en su lugar se introduce, también por el agujero del vidrio de reloj, una bureta, y se titula la solución titanosa. Es común agregar, en exceso, a la solución a titular, sulfato férrico amónico, y valorar la sal ferrosa formada con, por ejemplo, solución de sulfato cérico, empleando ferroína como indicador.

Se recomienda que la solución de sal de titanio, o de otra

sustancia a reducir, sea primero parcialmente reducida, en un vaso de precipitados, con una pequeña cantidad de polvo de cadmio; así se elimina el oxígeno de la solución. Las soluciones de lavado se libran de aire hirviéndolas a presión reducida a la temperatura ambiente; finalmente, se agrega un poco de bicarbonato de sodio. Cuando se deja de usar el reductor, el cadmio se cubre con ácido sulfúrico, aproximadamente 0,5 *N* y se lava con 100-150 ml de ácido sulfúrico 2 *N* antes de volverlo a emplear. El polvo de cadmio tiende a compactarse después de un uso prolongado, disminuyendo considerablemente su permeabilidad; por eso, periódicamente debe sacárselo del tubo y, después, cargarlo de nuevo.

C. Reductor de plata. — El reductor de plata tiene un potencial de reducción relativamente bajo (el potencial de electrodo Ag/AgCl, en ácido clorhídrico *N*, es de 0,2245 voltios y, en consecuencia, no es posible efectuar con él ciertas reducciones que pueden hacerse con cinc amalgamado o con cadmio). El reductor de plata se emplea, preferentemente, con soluciones de ácido clorhídrico, lo que, en ciertos casos, es una ventaja. Algunas reducciones que se pueden efectuar con los reductores de plata, cinc amalgamado y cadmio se dan en la tabla siguiente:

Reductor de plata *Solución de ácido clorhídrico*	*Reductor de cinc amalgamado Jones, y de cadmio* *Solución de ácido sulfúrico*
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{+3} \rightarrow Fe^{2+}$
Ti^{4+} no se reduce	$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$
$Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ (HCl, 2*N*; 60-80°C)	$Mo^{6+} \rightarrow Mo^{3+}$
Cr^{3+} no se reduce	$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$
$UO_2^{2+} \rightarrow U^{4+}$ (HCl, 4*N*; 60-90°C)	$UO_2^{2+} \rightarrow U^{4+}$
$V^{5+} \rightarrow V^{4+}$	$V^{5+} \rightarrow V^{2+}$
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ (HCl, 2*N*)	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{0}$

El aparato del reductor de plata es similar al de cadmio (Fig 76); puede emplearse un tubo de 12 cm de largo y 2 cm de diámetro interior que se prolonga en su parte superior en una porción de mayor diámetro, de 50-75 ml de capacidad. No siempre es necesario hacer pasar la solución por succión (compárese, Fig. 81). La plata se prepara en forma satisfactoria, en gran escala, según la técnica que se expondrá más adelante; para prepararla en menor cantidad, la técnica debe ser convenientemente adaptada *. Se coloca en un vaso

* El procedimiento originalmente empleado consistía en disolver 29 g de nitrato de plata en 400 ml de agua y agregarle unas cuantas gotas de ácido nítrico. Una hoja cuadrada de unos 10 cm de cobre electrolítico se suspendía en la solución a ebullición y se agitaba mecánicamente. La reacción de desplazamiento se daba por terminada cuando mediante una

de 4 litros una solución de 500 g de nitrato de plata en 2500 ml de agua, débilmente acidulada con ácido nítrico diluído. La plata se separa electrolíticamente, empleando como cátodo dos placas de platino, gruesas, cuadradas, de 10 cm de lado y suspendidas en el electrólito mediante barras gruesas, de cobre, conectadas a la fuente de corriente eléctrica. El ánodo es una varilla de plata de 200 mm de largo y 10-25 mm de diámetro, o bien una placa rectangular, gruesa, de un peso similar al de la varilla; se suspende en el centro del electrólito, entre los cátodos de platino colocados en los costados de la celda electrolítica. La plata se deposita en cristales granulares, con alta relación de superficie a masa, empleando una corriente de 60-70 amp. a 5-6 voltios. Los cristales, obtenidos con rendimiento excelente, se depositan sobre las cuatro caras de los cátodos, se los separa golpeando suavemente y se los lava, por decantación, con ácido sulfúrico diluído. Unos 30 g de plata obtenida de este modo ocupan una columna de 40-50 ml, suficiente para llenar un tubo reductor.

La cantidad necesaria de plata se introduce en el tubo reductor, encima de un tapón pequeño de lana de vidrio; se comprime suavemente con una varilla de vidrio de extremo achatado, de modo que no restrinja el fácil escurrimiento de la solución a través de la columna. El aparato reductor se lava con 100 ml de ácido clorhídrico *N*, que se lo agrega en cinco porciones iguales, y cada porción se deja escurrir hasta que llegue casi al nivel de la plata.

La capa de cloruro de plata obscuro que cubre la plata de la parte superior del reductor cuando se emplean soluciones de ácido clorhídrico, crece paulatinamente hacia abajo y cuando ha llegado a unas tres cuartas partes de la longitud de la columna, el reductor debe regenerarse de la manera siguiente: lavándolo con agua y llenándolo totalmente con solución de amoníaco 1 + 3. El cloruro de plata se disuelve; después de 10 minutos, se descarga y se lava el tubo reductor con agua y luego se continúa con ácido clorhídrico *N*, con lo que el reductor queda en condiciones de ser usado nuevamente. La solución de cloruro de plata amoniacal se debe acidificar inmediatamente para precipitar cloruro de plata que se guarda para recuperar la plata.

---

reacción cualitativa no se comprobaba la presencia de iones plata en la solución. La plata precipitada se lavaba con ácido sulfúrico hasta eliminar todo el cobre. La plata así obtenida es muy fina y, por esto, debe recurrirse, algunas veces, a la succión, cuando se emplea en el reductor. Con el uso, debido a la formación de cloruro de plata, disminuye la permeabilidad, por lo que el escurrimiento es más lento. La regeneración es difícil pero se puede efectuar llenando la columna con ácido sulfúrico, aproximadamente 2 *N* e introduciendo una varilla de cinc en el reductor, de modo que esté en contacto con la plata; la reducción se efectúa rápidamente y, después de un lavado, se puede usar, de nuevo, la columna.

D. Espirales de alambre de cinc amalgamado. El empleo de espirales de cinc amalgamado para reducción es algo más conveniente que el reductor de Jones, porque no se necesita ningún aparato especial de vidrio; además, requiere poca atención y, en consecuencia, puede efectuarse, simultáneamente, un gran número de determinaciones. Debe usarse un alambre de cinc muy puro; cuando se lo dobla, tiene tendencia a cristalizarse, por lo que se recomienda recocerlo a 125°C, durante varias horas, antes de amalgamarlo. Se arrolla alrededor de un tubo de vidrio o de un sacabocados de unos 20 mm de diámetro, para formar una espiral un alambre de 80-100 cm de largo y de unos 3 m de diámetro; un tramo de 15-20 cm se deja sin arrollar, para tomarlo cuando se introduce, y sacar el arrollamiento al efectuar las reducciones *. La espiral se amalgama por inmersión, durante 10 minutos, en una solución de nitrato de mercurio al 10 por ciento, acidificada con ácido nítrico concentrado (al 5 por ciento en volumen), en un frasco cónico de 300 a 350 ml; la solución debe ser agitada con frecuencia. El aumento de peso, debido a la amalgamación, es comúnmente del orden de 1-2 por ciento.

Como ejemplo del empleo de espirales de cinc amalgamado se da la técnica de la *reducción de una sal férrica.* En un frasco cónico de 300-350 ml se pone una solución (200 ml) de hierro férrico (0,01-0,03 N) que contenga 5-10 por ciento de ácido sulfúrico; se introduce la espiral de cinc amalgamado y se cubre el frasco con una tapa de crisol, invertida. Se calienta la solución hasta "comienzo de ebullición" y se la mantiene en suave ebullición hasta que el color de la sal férrica haya desaparecido. Se continúa con la ebullición suave durante unos 10-15 minutos, no permitiendo que la solución se evapore en forma apreciable. Se enfrían en seguida, bajo agua corriente el frasco y la solución, hasta temperatura ambiente; se retira y se lava la tapa; se saca la espiral del frasco, lavándola a fondo con un chorro de agua de piseta, recogiendo los lavados en el frasco. Se agregan, a la solución, 2-3 ml de ácido fosfórico concentrado y se titula con solución valorada de permanganato de potasio.

Del mismo modo, una espiral de cadmio puede reemplazar al reductor de cadmio (ver B) ; pero el cadmio debe ser de alta pureza.

E. Reducción mediante amalgamas. Este tema se trata en secc. *III, 90,* y siguientes.

* Provee alambre de cinc de 99,99 % de pureza Charles Clifford and Son Ltd., Dog Pool Mills, Birmingham 30, Inglaterra

Espirales de cinc amalgamado pueden adquirirse en G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, EE. UU.

II, 40. Bibliografía sobre técnica de análisis cuantitativo.

1. Hillebrand W. F. and Lundel G. E. F. *Applied Inorganic Analysis*. Chapter II. *Balance and Weights*, págs. 7 a 15. Chapter III. *Apparatus and Reagents*, págs. 16 a 46. J. Wiley: Chapman and Hall, 1929.
2. Fales H. A. and Kenny K. *Inorganic Quantitative Analysis*. Chapter IV. *Weighing*, págs. 81 a 126. Appleton Century, 1939.
3. Kolthoff I. M. and Stenger V. A. *Volumetric Analysis*. Volume II. *Titration Methods*. Chapter I. *Calibration and Use of Volumetric Apparatus*, págs. 3 a 31. Interscience, 1947.
4. *Verification of Weights: Testing of Balances: Determination of Densities*. Metrology Section, National Physical Laboratory, Teddington; marzo 1928.
5. *Tests of Volumetric Glassware*. Metrology Section. National Physical Laboratory, Teddington; enero 1946.
6. McNevin W. M. "The Absolute Calibration of Weights and Balances for Direct Precision Weighing", *Journal of Chemical Education*, 1945, *22*, 406.
7. *Selas Micro-porous Porcelain Filter Media* (Catálogo 1949). Selas Corporation of America, Filadelfia 34, Pa., EE. UU.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS VOLUMÉTRICO O VOLUMETRÍA

ACIDIMETRÍA Y ALCALIMETRÍA

III, 1. Preparación de una solución valorada de un ácido. *Consideraciones generales.* — Corrientemente se emplean soluciones valoradas de ácido clorhídrico y de ácido sulfúrico. El ácido clorhídrico concentrado es 10,5-12 *N* y el ácido sulfúrico concentrado es *ca.* 36 *N*. Por dilución, pueden prepararse, fácilmente, soluciones de *aproximadamente* la concentración deseada. El ácido clorhídrico se prefiere, porque la mayoría de los cloruros son solubles en agua. El ácido sulfúrico con los hidróxidos de calcio y de bario forma sales escasamente solubles. Para la titulación de soluciones calientes o en las determinaciones que requieran mantener la solución en ebullición, durante cierto tiempo, con exceso de ácido, se emplea solución valorada de ácido sulfúrico. Raramente se usa ácido nítrico, porque contiene casi siempre un poco de ácido nitroso, que afecta a numerosos indicadores.

Hay dos métodos convenientes para la preparación de soluciones valoradas de ácido clorhídrico: por pesada directa y por dilución y valoración. El *primer método* se basa en que, al hervir soluciones acuosas de ácido clorhídrico, se alcanza una concentración prácticamente constante (mezcla de punto de ebullición constante), que depende de la presión, perdiendo mayor o menor cantidad de cloruro de hidrógeno, o de agua, según sea la concentración inicial. La composición de esta mezcla, de temperatura de ebullición constante, en función de la presión, fué determinada con gran exactitud por Hulett y Bonner (1909) y por Foulk y Hollings-Worth (1923), cuyos resultados figuran en la tabla I.

La solución de ácido clorhídrico de punto de ebullición constante no es higroscópica ni apreciablemente volátil, y sus concentraciones permanecen invariables cuando se la conserva en un recipiente bien tapado y al abrigo de la luz solar directa.

Por pesada directa de la misma, se preparan soluciones de ácido clorhídrico de concentración conocida.

TABLA I. COMPOSICIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO DE TEMPERATURA DE EBULLICIÓN CONSTANTE

Presión mm *de mercurio*	H Cl *g % g* (*pesada al vacío*)	*Gramos de la solución (pesada al aire) que contienen 36,47 g de* HCl
780	20,173	180,621
770	20,197	180,407
760	20,221	180,193
750	20,245	179,979
740	20,269	179,766
730	20,293	179,555

En el *segundo método,* se prepara una solución cuya concentración sea aproximadamente la requerida, y se la valora empleando una sustancia alcalina patrón, como bórax o carbonato de sodio anhidro; otras sustancias patrones se dan en la secc. *III, 7.* Si se requiere una solución de normalidad exacta, primero debe prepararse una solución de concentración algo mayor que la que se desea y después de valorada se la diluye convenientemente con agua (para el cálculo de la cantidad de agua a agregar, ver secc. *I, 24*; *ejemplo* 15).

Antes de practicar la acidimetría y alcalimetría, deberán consultarse las secciones teóricas siguientes:

Sección *I, 27-29* - Teoría de la acidimetría y alcalimetría.
Sección *I, 23* - Pesos equivalentes, soluciones normales.

III, 2. Preparación de ácido clorhídrico de temperatura de ebullición constante. — Método A. Se mezclan 500 ml de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,19), de preferencia, reactivo para análisis, con 500 ml de agua destilada *; la solución que así resulta, tiene una d = 1,10 (se la determina con densímetro). Se arma un aparato constituído por un balón de destilación ** Pyrex, de 1,5 litros de capacidad, provisto en su parte superior de un bulbo para detener salpicaduras; pero no de una trampa en la que el líquido condensado pueda motivar sobrepresiones en el recipiente; se lo conecta a un refrigerante Liebig, con camisa de agua de 75 cm y un tubo interior (bayoneta) de 6-10 mm de calibre. Se introduce el extremo del refrigerante en el cuello de un frasco de Erlenmeyer (frasco cónico), Pyrex.

* Si el ácido concentrado fuera de d = 1,16, como ocurre frecuentemente, para 500 ml de ácido se requieren 300 ml de agua

** Balón de destilación de Ladenburg. *(N. del T.)*

Las uniones deben ser hechas con tapones de goma, nuevos, colocados en forma tal que los extremos de los tubos de vidrio sobresalgan, por lo menos, 2 cm. Se vierte en el recipiente el ácido diluído. Para evitar sobrecalentamientos, se coloca el balón sobre una plancha de amianto que tiene una abertura circular para la llama; se aisla térmicamente la parte superior del recipiente recubriéndolo con amianto o paño. Se efectúa la destilación *sin interrupción,* a una velocidad que no exceda de 8-10 ml por minuto. No debe introducirse el refrigerante en el destilado, para evitar sobrepresión en el balón; el líquido condensado debe caer libremente en el frasco. Se separa la primera fracción, constituída por el 75 por ciento del volumen original (que se guarda para los usos comunes de laboratorio) y se retiene el subsiguiente 10-15 por ciento, como el ácido de punto de ebullición constante. El residuo de ácido que queda en el balón (unos 100 ml) se desecha. Se efectúa la lectura de la presión barométrica, con una aproximación de 1 mm, al empezar la destilación; después de haber pasado el 75 por ciento y, finalmente, al interrumpir la destilación. Con el promedio de las dos últimas lecturas se determina la concentración del ácido, mediante la tabla I.

Método B. Se mezclan 400 ml de ácido clorhídrico p. a., concentrado, con 250-400 ml de agua destilada de modo que la densidad resultante de la solución sea de 1,10 (se la determina con densímetro). Se pone un termómetro, mantenido por un tapón horadado, en el cuello de un balón de destilación Pyrex de 1 litro, de modo que el bulbo esté frente a la salida del tubo lateral, y se conecta el tubo lateral a un refrigerante de Liebig; los tapones de goma deben ser nuevos. Se colocan 500 ml del ácido diluído, en el balón, y se destilan a una velocidad que no exceda de 8-10 ml por minuto (3-4 ml por minuto es una velocidad conveniente) y se recoge el destilado en un frasco Pyrex pequeño. Se van pasando porciones sucesivas del destilado a una probeta de 500 ml. Cuando se han destilado 375 ml, se recogen los 50 ml siguientes en el frasco Pyrex; se lee la temperatura en el termómetro, para verificar que permanece constante. Se retira el frasco que contiene el ácido de punto de ebullición constante y se tapa. Se efectúa la lectura barométrica, con aproximación al mm, al comienzo y al final de la destilación de los 50 ml; con el promedio se determina la concentración del ácido, mediante la tabla I.

III, 3. Preparación de ácido clorhídrico 0,1 *N* por pesada directa empleando ácido de punto de ebullición constante. — Se limpia y se seca un pequeño frasco cónico con tapa; es preferible un frasco con tapa de vidrio esmerilado. Después de pesa-

do, no se lo debe tomar directamente con los dedos, sino empleando tiras de papel o telas de hilo. Mediante una pipeta, se vierte la cantidad requerida de ácido de punto de ebullición constante, para preparar un litro de ácido 0,1 *N* (ver Tabla I). Se hace el ajuste final empleando un gotero capilar constituído por un tubo capilar que lleva en un extremo un trozo de tubo de goma obturado. Por este método, es posible pesar el ácido, con aproximación de 0,01 g. Se tapa el frasco y se vuelve a pesar con aproximación de 0,001 g. Se agrega un volumen igual de agua, para evitar pérdidas de ácido, y se pasa a un matraz aforado de 1 litro. Se lava varias veces con agua destilada el frasco en que se efectuó la pesada y los lavados se agregan al matraz aforado. Se lleva el volumen a 1 litro, con agua destilada. Se tapa el matraz y se homogeneiza la solución, sacudiendo e invirtiendo, repetidamente, el recipiente.

Nota. A menos que se requiera una solución de normalidad exacta, no es necesario pesar exactamente la cantidad de ácido de punto de ebullición constante. La normalidad exacta puede calcularse mediante el peso del ácido usado. Así, pesando 18,305 g de ácido, preparado a 760 mm de presión, al diluirlo a 1 litro, resultará la normalidad siguiente:

$$18{,}305/180{,}193 = 0{,}10118\,N.$$

Las soluciones de otras concentraciones, se preparan en forma similar.

III, 4. Preparación de ácido clorhídrico 0,1 *N* por dilución y valoración. — Se mide con una probeta graduada, o con una bureta, 9 ml de ácido clorhídrico concentrado p.a.; se vierte el ácido en un matraz aforado o en una probeta de 1 litro que contenga unos 500 ml de agua destilada. Se lleva a 1 litro con agua destilada y se homogeneiza. Así se obtiene una solución aproximadamente 0,1 *N* (1).

Nota. 1. Si se desea preparar ácido clorhídrico 1 *N*, se mide 90 ml de ácido concentrado; si se requiere ácido 0,01 *N*, se toman, con una pipeta de 50 ml, dos porciones de 50 ml de ácido 0,1 *N*, se vierten en un matraz aforado de 1 litro y se lleva a volumen.

Se prepara, similarmente, ácido sulfúrico *ca.* 0,1 *N*, con 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, p.a. *

Las soluciones de ácidos obtenidas por dilución se valoran, para conocer la normalidad, por los métodos que se verán a continuación.

* Es preferible tomar 30 ml de ácido sulfúrico diluído al décimo, pues con ácido sulfúrico concentrado, al medirlo con pipeta o bureta, se comete un error apreciable debido al post-escurrimiento. *(N. del T.)*

A. Valoración con carbonato de sodio anhidro. Carbonato de sodio puro. En el comercio puede adquirirse carbonato de sodio para análisis de 99,9 por ciento de pureza. Como contiene un poco de humedad, debe ser deshidratado, calentándolo a 260-270°C durante media hora, y dejándolo enfriar en un desecador antes de su empleo. También puede prepararse carbonato de sodio puro, calentando bicarbonato de sodio p.a. a 260-270°C, durante 60-90 minutos; no debe pasarse de 270°C porque el carbonato de sodio puede perder dióxido de carbono. Se coloca en un crisol de porcelana, de níquel o, mejor, de platino, una pequeña cantidad (5-10 g) de carbonato de sodio p.a. y se lo aprieta contra las paredes del crisol, para formar una capa de espesor uniforme, y se calienta por uno de los procedimientos siguientes:

I) Se coloca el crisol en un baño de arena, se introduce el bulbo de un termómetro de 360°C en la arena adyacente al crisol y se calienta el baño de arena directamente a la llama; se mantiene la temperatura a 260-270°C durante una hora.

II) Se usa un baño de aire como el de la Fig. 46 ó Fig. 69.

III) Se calienta, en una estufa eléctrica con termorregulador, a 265°C. (Puede emplearse un pesafiltro Pyrex o de cuarzo.) Para uniformar la temperatura del polvo se lo remueve de vez en cuando.

En todos los casos, el crisol debe dejarse enfriar en un desecador y, antes de enfriarse del todo (tibio), pasar el carbonato de sodio a un tubo o pesafiltro con tapa de vidrio seco, y una vez frío, se lo puede pesar rápidamente (ver secc. *II, 6*-III). Debe recordarse que el carbonato de sodio anhidro es higroscópico, pues se hidrata pasando a monohidrato, motivo por lo que debe pesárselo rápidamente.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, tomándolo del pesafiltro, unos 0,2 g de carbonato de sodio anhidro p.a., se pasa a un frasco cónico de 250 ml (1), se lo disuelve en 50-75 ml de agua y se le agrega 2 gotas de indicador heliantina (2) o, con preferencia, el indicador mezcla heliantina-carmín índigo (secc. *I, 29*), que da un punto final mucho más satisfactorio *. Se lava tres veces la bureta con porciones de 5 ml de solución del ácido a valorar; se carga la bureta hasta 2-3 cm por arriba de la marca cero y se abre y se cierra la llave, rápidamente, para que el pico quede totalmente lleno. Se verifica si el pico de la bureta contiene burbujas. Si las hubiera, debe repetirse la operación hasta que el pico esté sin burbujas. Si fuera necesario, se agrega más

* Este indicador se prepara disolviendo 1 g de heliantina y 2,5 g de carmín índigo *purificado* en 1 litro de agua destilada y filtrando la solución. El viraje, al pasar de solución alcalina a ácida, es, de verde a color de magenta, pasando por un color gris neutro, a un *p*H próximo a 4.

solución a la bureta, para llevar su nivel por arriba de la marca cero; entonces, lentamente, se deja escurrir la solución hasta que esté entre las graduaciones 0,0 y 0,5 ml *. La posición del menisco debe leerse con 0,01 ml de aproximación (secc. *II, 22*). Se coloca el frasco cónico, que contiene la solución de carbonato de sodio, sobre una hoja de papel blanco mate, debajo de la bureta y se deja escurrir en él, lentamente, el ácido de la bureta. Mientras se agrega la solución del ácido, debe agitarse el frasco con una mano y, con la otra, se manipula la llave de la bureta. Se continúa la adición de ácido hasta que la heliantina vire a un color débilmente amarillo o, en el caso de haberse empleado el indicador mezcla heliantina-carmín índigo, hasta que el color verde comience a ser pálido. Se lavan las paredes del frasco de Erlenmeyer, con chorro de agua destilada mediante la piseta y se prosigue la titulación, muy cuidadosamente, agregando el ácido gota a gota, hasta que el color de la heliantina se torne anaranjado o débilmente rosado, o el color del indicador mezcla sea gris neutro. Si el punto final se pasa, el color, con este último indicador, es el de magenta **. Así, se reconoce el punto final de la titulación y entonces se efectúa la lectura de la bureta y la anotación respectiva en la libreta de trabajo. La titulación se repite con otras dos o tres porciones de carbonato de sodio. La primera titulación (orientación) dará el punto final con una aproximación de 0,2 ml. Con experiencia y cuidado, las titulaciones ulteriores pueden efectuarse muy exactamente, y obtenerse resultados concordantes.

Conocidos los pesos de carbonato de sodio y los volúmenes de ácido clorhídrico empleados, puede calcularse la concentración del ácido para cada titulación. Se toma el promedio aritmético como concentración de la solución.

Notas. 1. Para *principiantes*, para preparar la solución de carbonato de sodio *ca.* 0,1 *N*, se pesa, al 0,1 mg de aproximación, 1,3 g de carbonato de sodio puro, en un pesafiltro, o en un pequeño vaso de precipitados, se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se disuelve en agua (secc. *II, 6 A* (III), se lleva a volumen y se homogeneiza. Se toman, con una pipeta, porciones de 25 ml y se titulan con el ácido, como ya se ha visto. Las titulaciones individuales no deben diferir, entre sí, en más de 0,1 ml.

---

* En la práctica, por comodidad, se acostumbra a enrasar a cero; pero es una técnica aconsejable partir de otra posición, pues impone la lectura inicial, con lo que se evita la posibilidad de efectuar una titulación sin haber enrasado previamente. *(N. del T.)*.

** Es conveniente emplear un tipo de comparación formado por una solución reguladora, del mismo volumen, y *p*H, que correspondan al punto de equivalencia de la titulación que se efectúa, con el agregado de la misma cantidad de indicador. Pueden prepararse, también, tipos permanentes, que a la vista tengan el mismo color, mediante el empleo de sales inorgánicas coloreadas. *(N. del T.)*

2. También pueden usarse como indicadores, azul de bromofenol o amarillo de metilo. Con el primero, unas cuantas gotas de solución del indicador imparten, a la solución a titular, un color azul que pasa a verde purpúreo, en el punto final; con el último indicador, el viraje es similar al de la heliantina, pero se percibe más fácilmente.

Cálculo de la normalidad. Se obtiene la normalidad, teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$CO_3^{--} + 2H^+ = H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2ClH = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Resulta conveniente calcular directamente la normalidad, en función del peso de la sustancia patrón empleada, en este caso el carbonato de sodio. El equivalente gramo (secc. *I, 23*) del carbonato de sodio en esta reacción es medio mol o sea 52,997 g, o aproximadamente 53,00 g. Si el peso del carbonato de sodio se divide por el número de ml de ácido clorhídrico empleados en la titulación, al cual es equivalente, se obtiene el peso de la sustancia patrón equivalente a 1 ml del ácido. De ese modo, si 0,2500 g de carbonato de sodio requieren para la neutralización 45,00 ml de ácido clorhídrico, 1 ml del ácido equivale a

$$0{,}2500/45{,}00 = 0{,}005\,556 \text{ g}$$

de carbonato de sodio. El miliequivalente gramo, o sea el peso que contiene 1 ml de solución de carbonato de sodio *N*, es 0,053 00 g, la normalidad del ácido valorado es:

$$0{,}005\,556/0{,}053\,00 = 0{,}104\,8\ N.$$

Otro método de cálculo es el siguiente: 0,2500 g de carbonato de sodio requieren 45,00 ml de ácido; por lo que, 1 litro de ácido es equivalente a:

$$1000 \times 0{,}2500/45{,}00 = 5{,}556 \text{ g}$$

de carbonato de sodio. Un litro de ácido *N* es equivalente a 53,00 g de carbonato de sodio, por lo que la solución es:

$$5{,}556/53{,}00 = 0{,}1048\ N.$$

En el método que se describe en la nota 1, ya visto, se calcula primero la normalidad de la solución de carbonato de sodio a partir de la pesada efectuada, como en la secc. *I, 24*. Si V_A es el volumen en ml de la solución valorada, de normalidad n_A, equivalente a V_B ml de la solución de normalidad n_B, desconocida, entonces:

$$V_A \times n_A = V_B \times n_B$$

de donde se deduce fácilmente el valor de n_B. Si 1,3890 g de carbonato de sodio anhidro se disuelve en 250 ml de agua, la normalidad de la solución de carbonato de sodio es:

$$1{,}3890 \times 4/53{,}00 = 0{,}1048\ N.$$

Si 25 ml de la solución de carbonato de sodio neutralizan exactamente a 25,45 ml de ácido clorhídrico, entonces:

$$25{,}00 \times 0{,}1048 = 25{,}45 \times n_B$$

$$n_B = \frac{25{,}00 \times 0{,}1048}{25{,}45} = 0{,}1030\ N$$

o sea, la solución valorada es 0,1030 N.

B. Valoración con bórax. Las ventajas del empleo de bórax, tetraborato de sodio decahidrato, son: I) tiene un equivalente gramo elevado, 190,72 g (el del carbonato de sodio anhidro es 53,00 g) ; II) se purifica fácil y económicamente, por recristalización; III) no se requiere un calentamiento a constancia de peso; IV) prácticamente no es higroscópico; y V) puede obtenerse un punto final nítido, con rojo de metilo, a temperatura ambiente, pues el indicador no vira por el ácido bórico, que es un ácido muy débil.

$$Na_2B_4O_7.10\ H_2O + 2\ H\,Cl = 2\ NaCl + 4\ H_3BO_3 + 5\ H_2O$$

Bórax puro. El bórax p.a. se recristaliza usando agua destilada, empleando para cada 15 g de bórax 50 ml de agua. Debe tenerse cuidado de que la cristalización se produzca a menos de 55°C; por arriba de esta temperatura existe la posibilidad de que se forme el pentahidrato, pues la temperatura de transición, decahidrato $\leftrightarrows$ pentahidrato, es de 61°C. Los cristales se filtran por succión (secc. *II, 12*), se lavan dos veces con agua, después dos veces con porciones de alcohol de 95 por ciento y, finalmente, con dos porciones de éter. Para 10 g de bórax cristalizado se emplean porciones de 5 ml de agua, alcohol, o éter. Cada lavado debe ser seguido por una succión hasta eliminar el líquido de lavado. Después de haber sido lavado con alcohol y éter, se extiende el bórax, en capa delgada, sobre un vidrio de reloj y se deja estar, a temperatura ambiente, durante 12-18 horas. El bórax, seco, se puede conservar en un tubo bien cerrado, durante tres o cuatro semanas, sin que experimente cambio apreciable. Una alternativa para el secado consiste en colocar el producto recristalizado (después de haber sido lavado dos veces con agua) en un desecador, con una solución saturada de azúcar (sacarosa) y cloruro de sodio. El bórax se seca al cabo de tres días y se lo puede mantener indefinidamente, sin cambio alguno, en el desecador, cargado en la forma que se acaba de mencionar. Este último método requiere más tiempo y el producto es igual al obtenido con la técnica del alcohol-éter.

Técnica. — Se pesan, al 0,1 mg, 0,4 - 0,5 g de bórax puro, tomado del pesafiltro, se pasa a un frasco cónico (1) de 250 ml, se lo disuelve en unos 50 ml de agua y se agrega unas cuantas gotas de rojo de metilo (2). Se titula con el ácido clorhídrico

empleando una bureta (ver detalles en *A)* hasta que el color vira a rosado (3). Se repite la titulación con otras dos porciones de bórax. Se calcula la concentración del ácido clorhídrico, a partir del peso del bórax y del volumen de ácido. La desviación promedio de esos resultados no debe exceder de 1-2 partes por mil; si fuere mayor, deben efectuarse otras titulaciones, hasta que la desviación promedio esté comprendida dentro de esos límites. Se toma el promedio aritmético para establecer la concentración de la solución.

Notas. — 1. Para los principiantes, una solución de bórax aproximadamente 0,1 *N* puede prepararse pesando, al mg, 4,7-4,8 gramos de bórax p. a. sobre un vidrio de reloj o en un vaso de precipitados pequeño. Se pasan luego a un matraz aforado de 250 ml, se disuelve en agua (secc. *II, 6 A*, III), se lleva a volumen con agua destilada y se homogeniza.

Se toman con pipeta porciones de 25 ml y se titulan con el ácido como se describió en el *método A*. Las titulaciones no deben diferir en más de 0,1 ml.

2. Pueden usarse, también, como indicadores (compárese con la nota 2 del *método A*), heliantina, heliantina-carmín índigo o verde de bromocresol. Si se emplea la técnica de la solución de comparación (ver nota 3) no es necesario el indicador mezcla.

3. Para trabajos de precisión, debe prepararse una solución de comparación, o tipos de color, para establecer el punto final. Para soluciones 0,1 *N*, se prepara la solución de comparación, agregando 5 gotas de indicador rojo de metilo, a una solución de 1,0 g de cloruro de sodio y 2,2 g de ácido bórico en 500 ml de agua; la solución debe hervirse, para eliminar el dióxido de carbono que pueda tener el agua. Se presupone que se emplea 20 ml de agua de lavado en la titulación.

Cálculo de la normalidad. — Se efectúa como se describió en el *Método A*. El equivalente gramo del bórax es 190,72 g.

C. Valoración por método yodométrico. — Los detalles experimentales se dan en la Secc. *III, 100*.

III, 5. Preparación de una solución valorada de un álcali. — *Consideraciones generales.* — Se emplean, generalmente, como soluciones valoradas de álcalis soluciones de hidróxidos de sodio, potasio y bario. Son bases fuertes y fácilmente solubles en agua. Las soluciones de hidróxido de amonio no son convenientes, porque pierden amoníaco, especialmente si la concentración excede a 0,5 *N*; y, además, como es una base débil, surgen dificultades en las titulaciones de ácidos débiles (secc. *I, 36*). La solución de hidróxido de sodio es la que se usa comúnmente. Ninguno de

los hidróxidos sólidos mencionados pueden obtenerse puros, de modo que, una solución valorada no se puede preparar, directamente, disolviendo, un peso conocido en agua y diluyendo a volumen definido. Los hidróxidos de sodio y de potasio son extremadamente higroscópicos, contienen siempre una cierta cantidad de carbonato y agua. No pueden obtenerse resultados exactos en las titulaciones, en presencia de carbonato, empleando ciertos indicadores, por lo que es necesario considerar los métodos para preparar soluciones de álcalis, libres de carbonato. Para numerosos usos, puede emplearse el hidróxido de sodio p. a., que contiene 1-2 por ciento de carbonato de sodio, o bien el hidróxido de sodio preparado a partir de sodio metálico que tiene menos del 1 por ciento de carbonato de sodio y que puede adquirirse en el comercio.

Para preparar una solución de hidróxido de sodio, libre de carbonato, pueden emplearse los métodos siguientes:

I) Se lavan rápidamente con agua, las barritas de hidróxido de sodio p.a. o las preparadas a partir de sodio metálico; esta operación permite eliminar el carbonato de la superficie de las barritas, y la solución obtenida con esas barritas lavadas, es satisfactoria para muchos usos.

II) Si se prepara una solución concentrada de hidróxido de sodio (pesos iguales de hidróxido y agua), se cubre y se la deja estar durante un cierto tiempo; el carbonato de sodio sedimenta, por ser insoluble en ese medio, entonces, el líquido sobrenadante, límpido, puede separarse vertiéndolo o sifonándolo, y luego diluirlo convenientemente. Este método no puede emplearse para la obtención de hidróxido de potasio libre de carbonato, pues el carbonato de potasio es demasiado soluble en la solución concentrada de hidróxido.

III) El carbonato puede separarse agregando un ligero exceso de solución concentrada de cloruro de bario o de hidróxido de bario, agitando bien y dejando que sedimente el precipitado. Se requiere para 100 g de hidróxido de sodio p.a., 10 g de $Ba(OH)_2 8H_2O$ u 8 g de $BaCl_2 2H_2O$.

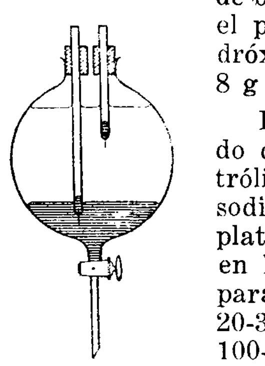


Fig. 77.

IV) Para obtener una solución de hidróxido de sodio sin carbonato, se efectúa la electrólisis de una solución saturada de cloruro de sodio p.a., con cátodo de mercurio y ánodo de platino, en un aparato como el que se muestra en la Fig. 77. Se coloca, en un embudo de separación Pyrex, de 250 ml, de forma de pera, 20-30 ml de mercurio *redestilado*, y se vierte 100-125 ml de una solución casi saturada de cloruro de sodio p.a. Se sueldan dos trozos cortos de

alambre de platino a dos tubos de vidrio Pyrex; uno de los tubos penetra en el mercurio (cátodo) y el otro se mantiene en el seno de la solución de sal (ánodo). Se pone una pequeña cantidad de mercurio, en cada uno de los tubos, y se establece contacto eléctrico mediante dos alambres de cobre amalgamado. Se efectúa la electrólisis empleando 6-8 voltios y una intensidad de corriente de 0,5-1 amperio, durante varias horas; de vez en cuando se sacude el embudo, para romper los cristales de la amalgama, que se forman sobre la superficie del mercurio. El peso del sodio disuelto en la amalgama puede calcularse, aproximadamente, por la cantidad total de corriente eléctrica que ha pasado, admitiendo una eficiencia del 75-80 por ciento. Cuando se ha formado una cantidad suficiente de amalgama, se vierte el mercurio, con la amalgama ya formada, en un recipiente Pyrex o preferentemente Jena, que contenga unos 100 ml de agua destilada, previamente hervida, y se tapa con un tapón de goma que lleva un tubo cargado con cal sodada. La descomposición de la amalgama es total al cabo de varios días; después de 12-18 horas ya se ha descompuesto un 75 % de la amalgama. Se preparan soluciones diluídas de hidróxido de sodio, diluyendo la solución concentrada con la cantidad necesaria de agua destilada hervida o con agua de conductividad, efectuando la operación en atmósfera de nitrógeno. Este método es largo y se lo emplea, sólo para trabajos de precisión.

Debe tenerse presente que las soluciones alcalinas atacan al vidrio, particularmente si son concentradas. Se las puede conservar en botellas parafinadas * o en frascos que tengan su interior recubierto con una pintura a base de goma, tal como "Thermoprene' (secc· *II*, 25). Las soluciones concentradas de hidróxidos absorben dióxido de carbono del aire, y dejadas expuestas a la atmósfera, durante un tiempo apreciable, se contaminan con carbonato, lo que puede evitarse empleando recipientes como en el la Fig· 78, con el tubo de absorción cargado con cal sodada o "sofnolite" **. Una exposición breve, de una solución de hidróxido alcalino, al aire, no motiva, sin embargo, contaminación de importancia. Si se pasan rápidamente estas soluciones a una bureta y ésta se tapa con un tubo de absorción con cal sodada, el error que se comete, por contaminación por dióxido de carbono, carece de importancia.

La solución de hidróxido alcalino, preparada por cualquiera de los métodos indicados, debe valorarse. Las soluciones alca-

---

* El recipiente limpio y seco se calienta suavemente y se vierte en su interior una cantidad suficiente de parafina fundida para formar un revestimiento grueso. Se hace girar el recipiente hasta que se obtenga un revestimiento de espesor uniforme y la parafina esté así, totalmente solidificada, entonces, se para la botella, de modo que se forme en el fondo un revestimiento más grueso.

** Ver Secc. *IV*, *76*, Consideraciones generales. *(N. del T.)*

linas que han de usarse en presencia de dióxido de carbono o con ácidos fuertes, se valoran con soluciones de ácido (preparadas con ácido clorhídrico de punto de ebullición constante), biyodato de potasio, ácido sulfámico, o con ácido clorhídrico que se ha valorado con bórax o carbonato de sodio. Si la solución alcalina se ha de emplear en la titulación de ácidos débiles, la valoración debe efectuarse con ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido benzoico, o sales ácidas de ácidos dibásicos orgánicos, como el ftalato ácido de potasio. El ácido benzoico p.a. y el ftalato ácido de potasio p.a. tienen una pureza mayor que el 99,9 por ciento. Se prefiere el ftalato ácido de potasio, porque es más soluble en agua y tiene mayor peso molecular.

Técnica A. Se pesa rápidamente unos 4,2 g de hidróxido de sodio p.a. sobre un vidrio de reloj o en un pequeño vaso de precipitados, se disuelve en agua, se lleva a un litro con agua destilada hervida, se homogeneiza, se pasa la solución a una botella y se tapa con tapón de goma.

Técnica B. Hidróxido de sodio libre de carbonato. Se disuelve 50 g de hidróxido de sodio en 50 ml de agua destilada, en un frasco Pyrex o Jena, se pasa la solución a un tubo de ensayo de 75 ml de vidrio Jena o Pyrex y se tapa bien con un tapón recubierto con una hoja de estaño. Se deja estar, en posición vertical, hasta que el líquido sobrenadante sea límpido. Para una solución de hidróxido de sodio 0,1 *N* se toma, *cuidadosamente*, con una pipeta graduada, 6,5 ml de la solución concentrada, límpida, se vierte en un frasco, se diluye rápidamente con un litro de agua recién hervida y se homogeneiza.

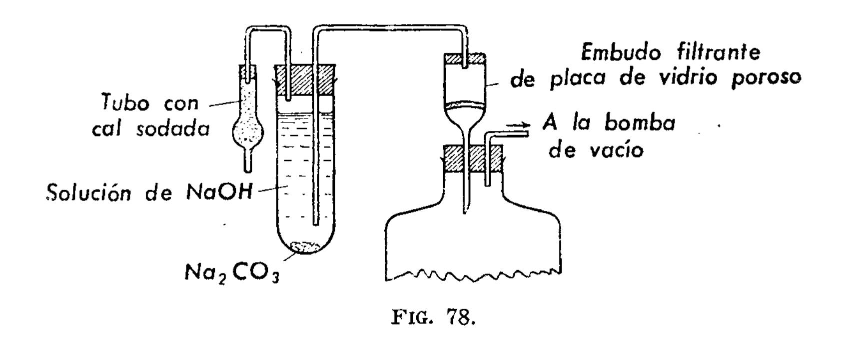


FIG. 78.

La solución límpida puede obtenerse con más facilidad y, además, el traspaso se hace más satisfactoriamente, filtrando con rapidez mediante un embudo filtrante y en ausencia de dióxido de carbono, con el aparato que se representa en la fig. 78.

Se aconseja calibrar el tubo de ensayo, a intervalos de 5 ml colocando las graduaciones en una tira delgada de papel, pegada sobre la pared externa del tubo.

Técnica C. Hidróxido de sodio libre de carbonato. Se pesa al centigramo, unos 5 g de hidróxido de sodio, en barritas, o en lentejas, sobre un vidrio de reloj; se pasa a un vaso de precipitados Pyrex, de 500 ml, y se disuelve en unos 300 ml de agua. Se calienta y se agrega, lentamente, una solución (20-25 ml) preparada con 2-2,5 g de hidróxido de bario o de cloruro de bario cristalizado. Se deja sedimentar el carbonato de bario y se decanta la solución límpida en un frasco de 1 litro; se diluye a aproximadamente 1 litro con agua libre de dióxido de carbono y se agita bien. Se deja sedimentar nuevamente el precipitado de carbonato de bario; se sifona o filtra la solución a un frasco con tapón de goma. También, la solución puede conservarse en aparatos similares a los de la Fig. 78, provistos de un tubo de absorción, con sal sodada.

III, 6. Valoración de la solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0,1 *N*. — Si la solución contiene carbonato (*técnica A*) deben usarse heliantina, heliantina-carmín índigo, o azul de bromofenol como indicadores, en la valoración con solución valorada de ácido clorhídrico. No pueden usarse a temperatura ambiente (secc. *I, 27*), fenolftaleína u otros indicadores cuyo viraje se encuentre en un intervalo de *p*H similar, pues interfiere el dióxido de carbono. Con hidróxido de sodio, libre de carbonato (*técnica B*), puede emplearse fenolftaleína o azul de timol (secc. *I, 33*), y efectuar la valoración con ácido clorhídrico, biyodato de potasio, ftalato ácido de potasio, ácido benzoico u otros ácidos orgánicos (secc. *III, 7*).

Técnica A. Con ácido clorhídrico valorado. Se carga la bureta con ácido clorhídrico 0,1 *N*, preparado a partir de un ácido de punto de ebullición constante o que se ha valorado con carbonato de sodio o bórax. Se pasa 25 ml de solución de hidróxido de sodio a un frasco cónico, mediante una pipeta (1), se diluye con un poco de agua destilada, se agrega 1-2 gotas de heliantina, o 3-4 gotas de heliantina-carmín índigo, y se titula con el ácido clorhídrico valorado. Se repite la determinación hasta que, titulaciones por duplicado, concuerden en 0,05 ml.

Nota. 1. Si se dispone de otra bureta, en ella se coloca la solución alcalina y se descarga en el frasco cónico un volumen medido de la solución de hidróxido. Este método tiene la ventaja de que pueden titularse convenientemente volúmenes del orden de 40 ml de solución, reduciendo, así, el error experimen-

tal; también puede efectuarse la titulación por retorno, si se sobrepasa el punto final.

Cálculo de la normalidad. Se calcula la normalidad mediante la fórmula

$$V_A \times n_A = V_B \times n_B$$

donde V_A es el volumen del ácido requerido para la neutralización; n_A, su normalidad conocida; V_B es el volumen de la solución alcalina, y n_B, la normalidad a determinar.

Técnica B. Con ftalato ácido de potasio. El ftalato ácido de potasio p.a., tiene una pureza no menor del 99,9 por ciento; no es higroscópico; pero, no obstante, conviene secarlo a 120°C, durante 2 horas, y dejarlo enfriar en un desecador. Se pesan al 0,1 mg tres porciones de 0,6-0,7 g de la sal y se las pasa cuantitativamente a frascos cónicos Pyrex o Hysil, de 250 ml (1), se agrega 75 ml de agua hervida a cada frasco, se los tapa y se sacuden suavemente, hasta disolución del reactivo. Se titula con la solución de hidróxido de sodio, usando, como indicador, fenolftaleína o azul de timol.

Cálculo de la normalidad. Es similar al descripto en la secc. *III, 4.* El equivalente gramo del ftalato ácido de potasio es 204,22 gramos. La desviación media no debe exceder de 0,1-0,2 por ciento.

$$KH \, . \, C_8H_4O_4 + NaOH = KNa \, . \, C_8H_4O_4 + H_2O$$

Nota. 1. Para *principiantes*, se prepara una solución aproximadamente 0,1 *N*. Se pesa, al miligramo, 5,1 g de ftalato ácido de potasio p.a., se disuelve en agua, se lleva a 250 ml en un matraz aforado y se homogeniza la solución. En las titulaciones, con la solución de hidróxido de sodio, se emplean porciones de 25 ml de la solución de ftalato ácido. Las titulaciones individuales no deben diferir en más de 0,1 ml. Se calcula la normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

III, 7. Otras sustancias patrones para acidimetría y alcalimetría. — Además de las sustancias patrones ya mencionadas, para la valoración de ácidos y álcalis, se han propuesto otras, de las cuales se describirán algunas, brevemente, a continuación:

A. *Oxalato de sodio*, $Na_2C_2O_4$; equivalente gramo = 134,02 g. El producto p. a. tiene una pureza no menor del 99,9 por ciento. Se recomienda secar la sal durante 2 horas a 120°C, antes de usarla. Por fuerte calentamiento, la sal se descompone, en su mayor parte, formándose carbonato de sodio:

$$Na_2 \, C_2O_4 = Na_2 \, CO_3 + CO$$

Si se pierde un poco de dióxido de carbono por descomposición del carbonato de sodio, no se introduce error, porque no se modifica la alcalinidad total. En un crisol de platino con tapa se pesa al 0,1 miligramo una porción de oxalato de sodio (0,25-0,30 g, para una solución 0,1 *N*). El crisol se cubre con la tapa, se coloca en el agujero de una plancha de amianto y se calienta con llama pequeña durante 15 30 minutos, hasta que el carbonato de sodio formado comience a fundirse. Hacia el fin de la operación se retira la tapa del crisol, para quemar totalmente el carbón que se hubiere formado. El carbonato así obtenido se pasa a un frasco cónico o vaso de precipitados, se disuelve en agua y se titula con la solución ácida, empleando, como indicador, heliantina o la mezcla heliantina-carmín índigo. Las desventajas del método son la posibilidad de tener pérdidas mecánicas, durante el desprendimiento de monóxido de carbono, y además que resulta tedioso.

B. Óxido mercúrico, Hg O; equivalente gramo = 108, 31 g. El óxido mercúrico puede obtenerse, fácilmente, puro y seco y tiene un equivalente gramo relativamente alto. Se disuelve en solución de bromuro de potasio, formando mercuribromuro de potasio, y una cantidad equivalente de hidróxido de potasio:

$$HgO + 4\,KBr + H_2O = K_2[HgBr_4] + 2\,KOH$$

Se obtiene una solución de hidróxido de potasio 0,1 *N* disolviendo 10,83 g de óxido mercúrico p.a. en una solución de 200 g de bromuro de potasio p.a. en 300 ml de agua, diluyendo a 1 litro y homogeneizando. Esta solución se titula con ácidos, empleando como indicador fenolftaleína o heliantina.

C. Ácido benzoico, $H.C_7H_5O_2$; equivalente gramo = 122,12 g. El producto p.a. tiene una pureza no menor que 99,9 por ciento. Para trabajos que requieren una gran exactitud, se seca el ácido, antes de usarlo, fundiéndolo cuidadosamente, en un crisol de platino, a unos 130°C, pulverizándolo luego en un mortero de ágata. El ácido benzoico es escasamente soluble en agua (lo que es una desventaja) y por eso se lo disuelve en alcohol de 95 por ciento. El modo de usarlo es similar al descripto para el ftalato ácido de potasio (secc. *III, 6 B*). Para una solución de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 *N*, se pesan, al 0,1 miligramo, porciones de 0,4 g del ácido, se las pasa a los frascos cónicos, de 250 ml, se agregan en cada uno 10-20 ml de alcohol, se agita hasta su disolución y se titula con la solución de hidróxido, empleando, como indicador, fenolftaleína. Debe efectuarse un ensayo en blanco, con el mismo volumen de alcohol y el indicador, y se deduce, en la titulación, si fuere necesario, el volumen consumido de solución alcalina, en el ensayo en blanco.

D. Ácido succínico, $H_2C_4H_4O$; equivalente gramo = 59,045 g. Se emplea el producto p.a. o un producto puro, comercial, que haya sido recristalizado en acetona pura y secado, en desecador al vacío. La pureza se verifica mediante la determinación del punto de fusión (185-185,5°C). El ácido es bastante soluble en agua; la fenolftaleína es un indicador apropiado.

E. Ácido furoico o piromúcico, $H.C_5H_3O_3$; equivalente gramo = 112,08 g. El ácido comercial purificado de punto de fusión 131-132°C, se cristaliza en cloroformo y se seca a 120°C, durante 2 horas. El producto técnico se purifica por una cristalización en agua caliente, con una pequeña cantidad de carbón animal (2 g de carbón animal para 20 g de ácido), se seca a 120°C, durante 2 horas y, después, se recristaliza en cloroformo, como se indicó anteriormente. El producto que se obtiene es puro. El ácido es poco soluble en agua fría y se disuelve mejor en alcohol, como se detalla en *C* para el ácido benzoico. Con una base fuerte debe usarse, en la titulación, fenolftaleína o un indicador cuyo viraje se halle en un intervalo similar de *p*H.

F. Ácido adípico, $H_2.C_6H_8O_4$; equivalente gramo = 73,07 g. El ácido comercial se cristaliza en agua caliente, con una pequeña cantidad de carbón animal; se seca a 120°C, durante 2 horas; se recristaliza en acetona y nuevamente se seca a 120°C durante 2 horas. El ácido puro tiene un punto de fusión de 152°C, es escasamente soluble en agua fría, pero, como el ácido furoico, se disuelve fácilmente en agua caliente y se puede titular, en caliente, con un indicador del tipo de la fenolftaleína. Sin embargo, es más conveniente disolverlo en alcohol (compárese con ácido benzoico). Es una sustancia patrón excelente y barata.

G. Biyodato de potasio, $KH(IO_3)_2$; equivalente gramo = = 389,95 g. A diferencia de las otras sustancias patrones ya descriptas, en un ácido fuerte, lo que permite para la titulación de bases fuertes (secc. *I, 38*) el uso de cualquier indicador cuyo viraje se encuentra en el intervalo de *p*H comprendido entre 4,5 y 9,5. Puede emplearse para valoración de bases que deban usarse con ácidos fuertes; el indicador apropiado es el rojo de metilo. La sal es bastante soluble en agua, es anhidra y no higroscópica, y la solución acuosa es estable durante largo tiempo; el equivalente gramo es alto. La única desventaja es que la sustancia pura es de alto precio. Una solución de biyodato de potasio 0,1 *N* contiene 38,995 g por litro.

Preparación de biyodato de potasio puro. Se disuelven 27 g de yodato de potasio p.a. en 125 ml de agua a ebullición, y se agrega una solución de 22 g de ácido yódico p.a., en 45 ml de

agua caliente, acidificada con 6 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Se separa, por enfriamiento, biyodato de potasio. Se filtra por embudo filtrante y se lava con agua fría. Se recristaliza tres veces en agua caliente, empleando 3 partes de agua y 1 de la sal y se agita de continuo durante cada enfriamiento. Los cristales se secan a 100°C, durante varias horas. La pureza es mayor que 99,95 por ciento.

H. Ácido oxálico dihidrato, $H_2.C_2O_4$, $2H_2O$; equivalente gramo = 63,034 g. El ácido oxálico dihidrato p. a. ha sido muy empleado como sustancia patrón; pero como hay cierta inseguridad en el contenido de agua, no es recomendable, excepto para principiantes. Esta objeción puede superarse si el ácido se conserva en un desecador cargado con bromuro de sodio delicuescente (para tener un ambiente de humedad constante).

I. Tetraoxalato de potasio, KHC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$; equivalente gramo = 84,732 g. Es apropiado solamente para trabajos aproximados, debido a la inseguridad del contenido de agua.

J. Bitartrato de potasio, $KHC_4H_4O_6$; equivalente gramo = = 188,18 g. El producto p.a. tiene una pureza de 99,9 por ciento. Es escasamente soluble en agua fría y debe titularse en caliente, por ser más soluble.

Para (*H*), (*I*) y (*J*), se debe usar como indicador la fenolftaleína o el azul de timol.

K. Ácido sulfámico, NH_2SO_2OH; equivalente gramo = 97,09 g. Se halla en el comercio como producto de pureza relativamente alta. Se prepara por reacción del ácido sulfúrico fumante con la urea:

$$CO(NH_2)_2 + H_2SO_4 + SO_3 = 2NH_2SO_2OH + CO_2.$$

Se purifica, por cristalización, en agua caliente. El ácido es bastante soluble en agua (21,3 y 47,1 en 100 g de agua a 20° y 80°C, respectivamente), apreciablemente soluble en metanol y etanol, escasamente soluble en acetona y prácticamente insoluble en éter; es una sustancia sólida, incolora, cristalina, no higroscópica, que se funde con descomposición, a 205°C. El ácido sulfámico está casi totalmente ionizado en solución acuosa de modo que, cualquier indicador que vire en el intervalo de *p*H de 4-9, puede emplearse para una solución 0,1 *N* ; el mejor indicador, para bases fuertes, es el azul de bromotimol. La solución acuosa, sin embargo, no es estable, porque se hidroliza *lentamente* a temperatura ambiente, con formación de bisulfato de amonio:

$$NH_2 . SO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{--} + NH_4^+$$
$$NH_2\,SO_2\,OH + H_2O = NH_4\,HSO_4$$

Purificación del ácido sulfámico. Se disuelve 125 g del producto comercial, en 300 ml de agua a 70°C. Se filtra la solución caliente tres veces y se desecha, cada vez, el material que cristaliza de la solución (en conjunto unos 25 g); hay, necesariamente, durante esta operación un descenso de temperatura. Se enfría el filtrado final en una mezcla de hielo y sal, durante 20 minutos, se filtra por embudo filtrante de placa porosa de vidrio y se lava sucesivamente con una pequeña cantidad de agua helada, dos veces con alcohol etílico frío y, finalmente, con éter anhidro. El producto sólido recristalizado se seca al aire durante una hora, se pulveriza en un mortero de ágata o de vidrio y se conserva en un desecador. El ácido sulfámico así obtenido tiene una pureza de 99,95 por ciento. También puede secársele a 105°C; comienza a descomponerse a los 135°C.

III, 8. Solución valorada de hidróxido de bario (barita). — Esta solución se emplea especialmente para titulación de ácidos orgánicos. El carbonato de bario es insoluble, de modo que una solución límpida, es ya, una solución de base fuerte, libre de carbonato. El equivalente gramo de $Ba(OH)_2$, $8H_2O$ es 157,75 g; pero una solución valorada no puede prepararse por pesada directa, debido a la incertidumbre en el contenido de agua de cristalización y a la posible presencia de carbonato. Para preparar una solución, aproximadamente 0,1 *N*, se disuelve 18 g de hidróxido de bario cristalizado p.a. (ó 20 g de producto comercial) en 1 litro de agua, en un frasco grande. Se tapa el frasco y se sacude hasta disolución de todos los cristales. Se deja estar la solución durante 2 días, o hasta que se haya sedimentado el carbonato de bario. La solución límpida se decanta o sifona a un frasco del tipo que se muestra en la Fig. 78. Debe colocarse un tubo de absorción con cal sodada, para impedir la entrada de dióxido de carbono. Se puede valorar la solución con ácido clorhídrico 0,1 *N*, valorado o con ftalato ácido de potasio; se emplea como indicador, fenolftaleína o azul de timol.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE ÁCIDOS O DE ÁLCALIS

III, 9. Determinación del contenido de Na_2CO_3 en la soda cristal *. — *Técnica:* Se pesa, al miligramo, unos 3,6 g de soda cristal, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se titula 25 ml de solución con solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 *N*, empleando,

* Corrientemente se denomina *soda de lavar* y corresponde al carbonato de sodio decahidrato, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$. *(N. del T.)*

como indicador, heliantina o, mejor, heliantina-carmín índigo, o verde de bromocresol (cap. I, tabla X). Dos titulaciones consecutivas deben concordar en 0,1 ml.

Cálculo. El peso del carbonato de sodio anhidro, Na_2CO_3, que ha reaccionado con el ácido clorhídrico valorado, puede calcularse fácilmente mediante la ecuación:

$$CO_3^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$
$$\underset{106{,}00}{Na_2CO_3} + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + CO_2$$

Puede calcularse el tanto por ciento de Na_2CO_3 a partir del peso de la muestra de la soda cristal empleada.

Se emplea el método de la *normalidad;* es un procedimiento sencillo y general para efectuar los cálculos. Una solución normal de carbonato de sodio tiene 53,00 g de carbonato de sodio por litro; 1 ml de solución *N* de carbonato de sodio tiene 0,05300 g o sea, un miliequivalente gramo. Si el volumen en ml de ácido clorhídrico se multiplica por la normalidad, se obtiene el número de ml de ácido *N* ; multiplicando este último valor por el miliequivalente gramo del carbonato de sodio se obtiene el peso de Na_2CO_3 en la porción de muestra titulada; 1 ml de HCl $N \cong$ 0,05300 de Na_2CO_3. El tanto por ciento de Na_2CO_3 en la muestra, se puede calcular, entonces, fácilmente. Mediante un ejemplo, el método de cálculo expuesto resultará claramente comprensible.

Peso del pesafiltro + muestra	=	16,791 g
Peso del pesafiltro + muestra residual	=	13,011 g
Peso de la muestra tomada *	=	3,780 g

Titulación de 25,00 ml de la solución de carbonato con HCl 0,1060 *N*, empleando como indicador, heliantina-carmín índigo. La muestra tomada se disolvió en agua y se llevó a 250 ml.

Titulación	*Lectura 1*	*Lectura 2***	*Diferencia (2)-(1)*	
1	0,00 ml	26,10 ml	(titul. prelim.)	26,10 ml
2	0,00 ml	25,90 ml		25,90 ml
3	0,00 ml	25,95 ml		25,95 ml
			Promedio	25,93 ml

1 ml de HCl $N \cong$ 0,05300 g de Na_2CO_3
25,93 × 0,1060 $\cong$ 2,749 ml de HCl *N*
2,749 × 0,05300 $\cong$ 0,1457 g de Na_2CO_3

* Pesada por diferencia, secc. II, 6 (III). *(N. del T.)*

** Deben efectuarse las correcciones correspondientes a las lecturas, de acuerdo con el calibrado de la bureta empleada (secc. II, 22). *(N. del T.)*

en la porción de muestra titulada.

Peso de la muestra de soda cristal

en la porción titulada $= \dfrac{3{,}780 \times 25{,}00}{250} = 0{,}3780$ g.

Tanto por ciento de $Na_2CO_3 = 0{,}1457 \times \dfrac{100}{0{,}3780} = 38{,}54$ por ciento.

Carbonato de sodio (Na_2CO_3), g % g 38,54.

Método optativo de cálculo. Como 25 ml de la solución de carbonato es equivalente a 25,93 ml de HCl 0,1060 *N*, entonces:

25,00 × normalidad de la solución de carbonato = 25,93 × 0,1060 *,

de donde, la solución de carbonato es:

$$25{,}93 \times \frac{0{,}1060}{25{,}00} = 0{,}1099\ N.$$

La solución de Na_2CO_3 N tiene $\dfrac{106{,}00}{2} = 53{,}00$ g de Na_2CO_3 por litro.

La solución de la muestra tiene 0,1099 × 53,00 = 5,8271 g de Na_2CO_3 por litro, y 250 ml tienen

$$5{,}8271 \times \frac{250}{1000} = 1{,}4568 \text{ g}$$

Tanto por ciento de $Na_2CO_3 = 1{,}4568 \times \dfrac{100}{3{,}780} = 38{,}54$ por ciento.

Carbonato de sodio (Na_2CO_3) g % g 38,54.

III, 10. Determinación de la concentración de ácido acético glacial. — Se pesa (tara) un recipiente seco, con tapa, de 50 ml, y se introduce en él unos 2 g de ácido acético glacial y se pesa de nuevo. Se agrega unos 20 ml de agua y se pasa cuantitativamente, la solución, a un matraz aforado de 250 ml. Se lava el recipiente varias veces con agua y se agregan los lavados al matraz aforado. Se lleva a volumen con agua destilada, de preferencia hervida. Se homogeneiza. Se titulan porciones de 25 ml del ácido diluído, con solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 *N*, empleando, como indicador, fenolftaleína o azul de timol.

$$NaOH + H.C_2H_3O_2 = NaC_2H_3O_2 + H_2O$$

$$1 \text{ ml de } NaOH\ N \cong 0{,}06005 \text{ g de } H.C_2H_3O_2$$

Se calcula el tanto por ciento de $H.C_2H_3O_2$ en la muestra de ácido acético glacial.

* Recordar que $V_1n_1 = V_2n_2$. (N. del T.).

Nota sobre la determinación de ácido acético en un vinagre. El vinagre contiene comúnmente 4 - 5 por ciento de ácido acético. Se pesa unos 20 g de vinagre, en la forma descrita, y se lleva a 100 ml en un matraz aforado. Con una pipeta aforada se toma 25 ml, se diluye con un volumen igual de agua, se agrega unas cuantas gotas de fenolftaleína y se titula con solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 *N*. Al diluir el vinagre, se reduce la intensidad de su color, de modo que no interfiere en el viraje del indicador. Se calcula el contenido del ácido acético en el vinagre y se expresa el resultado en gramos de ácido acético por 100 ml o en g % g *.

III, 11. Determinación de ácido sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado. — Se pesa, al 0,2 mg, un pequeño pesafiltro, con tapa de vidrio y se agrega, mediante una pipeta de 2 ml o una probeta pequeña, limpia y *seca*, 0,7-0,8 ml de ácido concentrado. Se tapa inmediatamente el pesafiltro y se vuelve a pesar con la misma aproximación **. Se vierte unos 100 ml de agua en un matraz aforado de 250 ml y se pone un embudo de vástago corto en la boca del matraz. Se vierte el ácido pesado en el embudo y, sin retirar el pesafiltro, se lo lava por dentro y por fuera con un chorro de agua de piseta. Se lava el embudo y se lo retira. Se diluye casi hasta el enrase y, después de 1-2 horas, cuando la solución ha adquirido la temperatura ambiente, se enrasa y homogeneiza. Se titulan porciones de 25 ml, con hidróxido de sodio 0,1 *N* valorado, empleando, como indicador, heliantina o heliantina-carmín índigo.

Se calcula el tanto por ciento, en peso, de H_2SO_4, en la muestra del ácido concentrado.

1 ml de Na OH *N* $\cong$ 0,04904 g de H_2SO_4.

III, 12. Determinación de ácido sulfúrico, en ácido sulfúrico fumante *(Oleum)*. — El ácido sulfúrico fumante puede considerarse como una mezcla de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, aun cuando contiene ácido pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$; cuando es rico en trióxido de azufre, es sólido. El ácido no debe exponerse a la atmósfera cuando se lo pesa, porque es extremadamente higroscópico. Para esta determinación es conveniente emplear la *pipeta de Lunge-Rey* (Fig. 78, *b*), cuyo pico está pro-

---

* Como se ha tomado una cantidad *pesada* de muestra, teniendo en cuenta la dilución y titulación efectuadas, se calcula el contenido de ácido acético en g % g. Para expresar el resultado en g de ácido acético por 100 ml (g % ml), como se acostumbra, se multiplica el resultado anterior por el peso específico del vinagre a la temperatura especificada. Por ejemplo:

Ácido acético ($HC_2H_3O_2$) g % ml 4,56

(*N. del T.*)

** Se puede, también, usar una bureta para pesada (fig. *II, 23, 1 a*). Ver, además, sección III, 12).

tegido por un tubo de ensayo con la boca esmerilada.

Se pesa la pipeta seca (se la puede suspender de la balanza mediante un delgado alambre de plata). Se cierra la llave *2*, se abre la llave *1*, y se efectúa una depresión débil en el bulbo, mediante succión (trompa de agua, etc.); entonces se cierra la llave *1*. Se sumerge la punta seca de la pipeta en el ácido fumante (el oleum sólido se lo debe fundir antes, calentándolo suavemente), y se abre con cuidado la llave inferior. Tan pronto como el ácido haya penetrado en la parte ensanchada de la pipeta, debajo del bulbo inferior, se cierra la llave *2*. Se vuelve a colocar el tubo de ensayo *4* y se pesa de nuevo. El aumento de peso corresponde al ácido tomado; debe ser de alrededor de 1 g. Se vierte unos 100 ml de agua destilada en un vaso de precipitados y, con cuidado, se introduce el pico de la pipeta en el agua; se abre primero la llave *1* y, después, la *2*, y se deja que el ácido escurra. Se lava la pipeta a fondo, con agua destilada. Se pasa el contenido del vaso a un matraz aforado de 250 ml, se enrasa y se homogeneiza. Se efectúa la determinación como en la secc. *III, 11*.

Se calcula el tanto por ciento de SO_3 en la muestra de oleum *.

$$1 \text{ ml de NaOH} \cong 0{,}040033 \text{ g de } SO_3 .$$

III, 13. Determinación de dióxido de carbono en la atmósfera. *Consideraciones generales.* El método que se describe es el de Pettenkofer, modificado por Hesse. El dióxido de carbono de un cierto volumen de aire, se absorbe en una cantidad conocida de solución valorada de hidróxido de bario, en exceso, con respecto al dióxido de carbono presente; el exceso de hidróxido de bario se determina, por titulación, con ácido oxálico valorado o, más convenientemente, con ácido clorhídrico valorado, empleando como indicador, fenolftaleína.

Técnica. La muestra de aire se recoge en un frasco cónico de paredes gruesas de 500 ó 1000 ml de capacidad. El frasco

* Se expresa la composición del ácido sulfúrico fumante en tanto por ciento de trióxido de azufre total y trióxido de azufre libre.

Si se conoce el tanto por ciento de trióxido de azufre total, se puede calcular el trióxido de azufre libre teniendo en cuenta que la diferencia a 100 es agua combinada con trióxido de azufre, como ácido sulfúrico.

$$\begin{array}{ccccc} H_2O & + & SO_3 & \rightarrow & H_2SO_4 \\ 18{,}016 & + & 80{,}066. & & \end{array}$$

Si *P* es el tanto por ciento de trióxido de azufre total, el tanto por ciento de agua combinada es 100-*P*, y el del trióxido de azufre combinado es:

$$\text{Triódido de azufre combinado } (SO_3) \text{ g \% g} = \frac{(100-P) \times 80{,}066}{18{,}06} = 4{,}4441\ (100-P).$$

El tanto por ciento de trióxido de azufre libre es igual al total, menos el combinado:

$$\text{Trióxido de azufre libre } (SO_3) \text{ g \% g} = P - 4{,}4441\ (100-P).$$

(*N. del T.*)

lleva un tapón de goma bihoradado, cuyos agujeros se tapan con dos varillas de vidrio; se marca el frasco, hasta donde se introduce el tapón de goma. Se determina, por pesada, su capacidad, hasta la marca, llenándolo con agua de temperatura conocida.

Se llena el frasco con el aire a analizar (toma de muestra), desalojando el aire que contiene, haciendo pasar un volumen grande del aire a analizar, o bien llenando el frasco previamente con agua destilada y, luego, dejando escurrir lentamente el agua, o por cualquier otro método; se anota la temperatura y presión del aire. Se agrega (cinco veces en exceso) solución valorada de hidróxido de bario (secc. *III, 8*) sacando las dos varillas de vidrio del tapón e introduciendo la punta de la bureta (que contiene la solución de hidróxido de bario) por uno de los orificios; se retira la bureta y se vuelven a colocar las varillas de vidrio. Se sacude suavemente el recipiente durante unos 20 minutos y se deja estar durante una hora. Se quitan las dos varillas de vidrio, se agrega varias gotas de fenolftaleína, se introduce el pico de una bureta que contiene ácido clorhídrico valorado (0,02-0,1 *N*), por uno de los orificios, y se titula el exceso de hidróxido de bario. Se repite la determinación con una nueva muestra de aire *.

Se calcula el volumen de álcali valorado que ha reaccionado con el dióxido de carbono. Con este volumen, y el del aire, menos el volumen de la solución de hidróxido de bario agregado, se calcula el tanto por ciento de CO_2 en el aire.

1 ml de $Ba(OH)_2$ 0,1 *N* $\cong$ 1,119 ml de CO_2, en condiciones normales de presión y temperatura.

III, 14. Determinación de carbonato y de hidróxido en una mezcla. Soda cáustica comercial. — *Consideraciones generales.* Pueden emplearse dos métodos; en el primero **, se determina la alcalinidad total (carbonato + hidróxido), por titulación con ácido valorado, empleando como indicador heliantina, heliantina-carmín índigo, o azul de bromofenol. El carbonato se precipita con solución de cloruro de bario, en ligero exceso y, sin filtrar ***, se titula la solución con ácido valorado, empleando como indicador azul de timol o fenolftaleína, titulando así el contenido de hidróxido; restando este volumen del de la pri-

* Resulta conveniente titular paralelamente con la solución valorada de ácido, un volumen igual de la solución de hidróxido de bario agregada, y, así se conoce, por diferencia entre las dos titulaciones, directamente el volumen de la solución de hidróxido de bario que ha reaccionado. *(N. del T.)*

** Denominado método de Winkler. *(N. del T.)*

*** Al precipitarse el carbonato como carbonato de bario, y titular el hidróxido con ácido valorado, en el punto de equivalencia se tiene una solución de carbonato de bario, que es escasamente soluble, por lo que es muy pequeña la concentración de ion carbonato que, por hidrólisis, da una solución ligeramente alcalina, *p*H 8,6, pudiendo emplearse, como indicador, fenolftaleína o azul de timol.

mera titulación, se obtiene el volumen de ácido que corresponde al carbonato.

$$CO_3^{--} + Ba^{++} \rightleftharpoons BaCO_3$$
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightleftharpoons BaCO_3 \text{ (insoluble)} + 2NaCl$$
$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

En el segundo método se emplean dos indicadores *. Se ha visto en la sección *I, 37* que el *p*H del carbonato de sodio, mitad neutralizado, es decir, en la etapa de bicarbonato de sodio (solución de bicarbonato de sodio), es aproximadamente 8,3; pero la variación de *p*H en las proximidades del punto de equivalencia es relativamente pequeña (Fig. 11), por consiguiente el cambio de color del indicador, fenolftaleína (*p*H 8,3-10,0), o azul de timol, base (*p*H 8,0-9,6) no es suficientemente nítido. Esta dificultad se salva empleando una solución de comparación de bicarbonato de sodio cuya concentración sea aproximadamente igual a la solución que se titula, y con el mismo volumen de indicador. Un método más simple consiste en emplear un indicador mezcla (sección *I, 29*) formado de 6 partes de azul de timol y 1 parte de rojo de cresol; esta mezcla es violeta a *p*H 8,4, azul a *p*H 8,3 y rosado a *p*H 8,2. Con el empleo de este indicador mezcla se tiene un color violeta, en solución alcalina, y vira a azul en la proximidad del punto de equivalencia; al efectuar la titulación se agrega, lentamente, el ácido hasta que la solución tome un color rosado. En esta etapa se ha neutralizado el hidróxido y el carbonato se ha transformado en bicarbonato. Sea *v* ml el volumen de ácido valorado empleado.

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$CO_3^{--} + H^+ = HCO_3^-$$
$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

* Denominado método de Warder. Warder R. B., *Am. Chem. d.*, 3, 55, 232 (1881); *Chem.* New, *43*, 228 (1881). *(N. del T.)*

** *Determinación de carbonato y de hidróxido Método de Warder.* Para establecer el punto final, que corresponde al primer punto de equivalencia, es decir, a la neutralización del hidróxido y a la transformación de carbonato en bicarbonato:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \quad (1)$$
$$CO_3^{--} + H^+ \rightarrow HCO_3^- . \quad (2)$$

se emplea, como indicador, fenolftaleína, que en medio ácido es incolora; puede continuarse la titulación con la misma solución, agregando un segundo indicador, por ejemplo, heliantina para reconocer el punto final, que corresponde al segundo punto de equivalencia, la transformación del bicarbonato formado según (2), en ácido carbónico:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 . \quad (3)$$

Si se representan los mililitros de solución valorada gastados en la titulación, *desde el comienzo*, por la letra inicial del indicador empleado (*F* a la fenolftaleína y *H* a la heliantina), resulta que:

$$CO_3^{--} \equiv Na_2CO_3 \equiv H - F$$

siendo, por (2) y (3), el equivalente gramo 1 mol.

Si la solución fuese solamente de carbonato, por (2) y (3), sería $H = 2F$. Ahora bien, si en solución había, además, hidróxido, se lo neutraliza según (1), conjuntamente con la transformación del carbonato en bicarbonato (2); por lo que:

$$OH^- \equiv NaOH \equiv F - (H\text{-}F) = 2F - H$$

(N. del T.)

Se efectúa otra titulación, empleando como indicador heliantina o el indicador mezcla heliantina-carmín índigo. Sea *V* ml el volumen empleado de ácido valorado.

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$
$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$
$$CO_3^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + CO_2 .$$

Entonces, *V*-2 (*V*-*v*) corresponde al hidróxido, 2(*V*-*v*)* al carbonato y *V* a la alcalinidad total. Para obtener, por este método, resultados satisfactorios, la solución que se titula debe estar fría (tan cerca de 0°C como fuera practicable), y deben impedirse las pérdidas de dióxido de carbono, tanto como fuere posible, manteniendo el pico de la bureta sumergido en el líquido.

Técnica A. Se pesa, al mg, en un pesafiltro con tapa esmerilada, unos 2,5 g de hidróxido de sodio comercial (por ejemplo, en escamas); se disuelve en agua. Se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 500 ml y se lleva, con agua, a volumen **. Se homogeniza. Se titula 25 ó 50 ml de esta solución con ácido clorhídrico valorado 0,1 *N*, empleando como indicador, amarillo de metilo, heliantina o el indicador mezcla heliantina-carmín índigo. Se efectúan dos o tres titulaciones más: no deben diferir en más de 0,1 ml. Así, se obtiene la alcalinidad total (hidróxido + carbonato). Se calienta a 70°C otra porción de 25 ó 50 ml de la solución, y se agrega lentamente, en ligero exceso, solución de cloruro de bario al 1 por ciento, hasta que no se produzca más precipitado. Se enfría a temperatura ambiente, se agrega unas gotas de fenolftaleína y se titula, muy lentamente y agitando de continuo, con ácido clorhídrico valorado 0,1 *N*; se alcanza el punto final cuando vira de rosado a incoloro. Si se emplea azul de timol como indicador, el viraje es de azul a amarillo. La cantidad usada de ácido corresponde al hidróxido presente.

---

* Para calcular el contenido de carbonato, si se tiene en cuenta la ecuación

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O \;.$$

que corresponde a la titulación desde el primero al segundo punto de equivalencia es:

$$1 \text{ ml de HCl } N = 0{,}10600 \text{ g de } Na_2CO_3$$

En cambio, si se considera la ecuación:

$$CO_3^{--} + 2\,H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O \;,$$
$$CO_3^{--} \equiv 2\,(V - v)$$

y el equivalente gramo, es medio mol.

$$1 \text{ ml de HCl } N = 0{,}05300 \text{ g de } Na_2CO_3$$

(N. del T.)

** Debe emplearse, para diluir, agua exenta de CO_2, en las titulaciones alcalimétricas o acidimétricas, en las que el CO_2 pueda motivar un error debido a la formación de CO_3^{--} ó de HCO_3^-, por ejemplo, en la valoración de hidróxido, empleando, como indicador, fenolftaleína, o bien, por igual motivo, en la determinación de hidróxido y de carbonato o de carbonato y bicarbonato. *(N. del T.)*

Este método da solamente resultados aproximados, a causa de la precipitación de carbonato básico de bario, en presencia de hidróxido. Se obtienen resultados más exactos considerando la titulación anterior como preliminar, para averiguar, aproximadamente, el contenido de hidróxido, y luego, efectuar otra titulación, en la forma siguiente: Se trata 25 ó 50 ml de solución, con una cantidad suficiente de ácido clorhídrico valorado como para neutralizar la mayor parte del hidróxido; entonces, se calienta y se precipita en la forma ya indicada. En estas condiciones precipita el carbonato de bario prácticamente puro.

$$1 \text{ ml de HCl } N \cong 0{,}04010 \text{ g de NaOH}$$
$$1 \text{ ml de HCl } N \cong 0{,}05300 \text{ g de } Na_2CO_3 \; .$$

Técnica B. Los detalles experimentales para la preparación de la solución de la muestra ya se han visto en *técnica A.* Se titula, en frío, 25 ó 50 ml de la solución ácido clorhídrico valorado 0,1 *N*, y se emplea, como indicador, heliantina, heliantina-carmín índigo, o azul de bromofenol. Se titula, también en frío, lentamente otros 25 ó 50 ml de la solución diluída con igual volumen de agua, con ácido valorado, empleando como indicador fenolftaleína, o mejor, el indicador mezcla azul de timol-rojo de cresol; en este último caso, el color que corresponde al punto final es rosado.

Se calcula como se describió en *Consideraciones generales.*

III, 15. Determinación de carbonato y de bicarbonato en una mezcla. — Los dos métodos empleados son tan sólo modificaciones de los descriptos en la Sección anterior para mezclas de hidróxido y carbonato. En el primero *, particularmente útil, cuando la muestra tiene cantidades relativamente grandes de carbonato y pequeñas cantidades de bicarbonato, se determina primero la alcalinidad total en una porción de la solución, con ácido clorhídrico valorado 0,1 *N*, empleando como indicador, heliantina, heliantina-carmín índigo o el azul de bromofenol:

---

* *Determinación de carbonato y bicarbonato. Método de Winkler.* Para pasar este caso al de carbonato e hidróxido, basta agregar un volumen conocido de solución de hidróxido, en ligero exceso, pues:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{--} + H_2O \; , \qquad (1)$$

siendo así evidente que bicarbonato es equivalente a hidróxido.

En este método, si se efectúa una titulación en paralelo empleando volúmenes iguales de las soluciones de hidróxido, de cloruro de bario y diluyendo con igual volumen de agua (pero sin el agregado de la solución en análisis), resulta innecesario: conocer exactamente, la normalidad y volumen de la solución de hidróxido, que la solución de hidróxido esté libre de carbonato, que el agua sea libre de dióxido de carbono y que la solución de cloruro de bario sea neutra. La diferencia entre ambas titulaciones, la de la muestra (*A*) y la del paralelo (*B*), corresponde al hidróxido que ha reaccionado según (1), por lo que es equivalente a bicarbonato.

$$HCO_3^- \equiv NaHCO_3 \equiv B - A.$$

En realidad, teóricamente, hay una pequeña diferencia en el *p*H del punto de equivalencia de ambas titulaciones, pues es diferente la concentración de ion bario y en consecuencia es distinta la concentración de carbonato en solución. *(N. del T.)*

$$CO_3^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = H_2CO_3 + H_2O + CO_2$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons 2NaCl \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$
$$Na\,HCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

Sea V ml, el volumen de HCl N empleado.

A otra porción de la solución de la muestra se le agrega un volumen conocido de solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (libre de carbonato) en ligero exceso con respecto al que se requiere, para transformar el bicarbonato en carbonato:

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{--}$$

Se agrega un ligero exceso de solución de cloruro de bario al 10 por ciento, a la solución caliente, para precipitar el carbonato como carbonato de bario, y se determina inmediatamente el exceso de solución de hidróxido de sodio, sin separar el precipitado por filtración, titulando con el mismo ácido valorado; se emplea como indicador fenolftaleína o azul de timol. Si el volumen de solución de hidróxido de sodio agregado es equivalente a v ml de hidróxido de sodio N y v' ml es equivalente al volumen de ácido N de la titulación del exceso de hidróxido, entonces, $v - v' \cong$ bicarbonato, y $V - (v - v') =$ carbonato *.

En el segundo método **, una porción de la solución se titula en frío lentamente, con ácido clorhídrico valorado 0,1 N, empleando como indicador fenolftaleína, o mejor, el indicador mezcla azul de timol-rojo de cresol. El ácido empleado (sea M ml) corresponde a la transformación del carbonato en bicarbonato (secc. *III, 14*) :

$$CO_3^{--} + \quad \rightleftharpoons HCO_3^-$$
$$Na_2CO_3 + H\,Cl = Na\,H\,CO_3 + Na\,Cl\,.$$

* Como el carbonato se ha valorado según

$$CO_3^{--} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O\,,$$

el equivalente gramo es medio mol. *(N. del T.)*

** *Determinación de carbonato y de bicarbonato. Método de Warder.* Si para establecer el punto final, que corresponde al primer punto de equivalencia, es decir, a la transformación de carbonato en bicarbonato, en que se llega a tener una solución de bicarbonato

$$CO_3^{--} + H^+ \rightarrow HCO_3^-\,. \qquad (1)$$

se emplea, como indicador, fenolftaleína, que en medio ácido es incolora, se puede continuar la titulación con la misma solución, agregando un segundo indicador, por ejemplo, heliantina, para conocer el punto final que corresponde al segundo punto de equivalencia, es decir, la transformación de bicarbonato en ácido carbónico:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\,, \qquad (2)$$

Si se representan los mililitros de la solución valorada de ácido gastados en la titulación, *desde el comienzo*, por la letra inicial del indicador empleado (*F*, a la fenolftaleína y *H*, a la heliantina), resulta que:

$$CO_3^{--} \equiv Na_2CO_3 \equiv F\,,$$

siendo, por (1), el equivalente gramo igual a 1 mol.

Si la solución fuese solamente de carbonato, por (1) y (2), sería $H = 2\,F$. Ahora bien, si en la solución había, además, bicarbonato, a partir del primer punto de equivalencia, se titula el bicarbonato formado según (1) más el que ya había en solución; por lo que:

$$H\,CO_3^- \equiv Na\,HCO_3 \equiv H - 2\,F$$

siendo, por (2), el equivalente gramo igual a 1 mol. *(N. del T.)*

Se titula, entonces, otra porción de la solución con el mismo ácido valorado, empleando como indicador heliantina, heliantina-carmín índigo o azul de bromofenol. El volumen de ácido usado (sea *m* ml) corresponde al carbonato + bicarbonato. De acuerdo con la ecuación anterior, al carbonato le corresponde un mol como equivalente gramo; se tiene, entonces, que:

$$1 \text{ ml de HCl } N \cong 0{,}10600 \text{ g de } Na_2CO_3$$
$$m - 2\,M \cong \text{Bicarbonato}$$
$$1 \text{ ml HCl } N \cong 0{,}08402 \text{ g de } NaHCO_3\cdot$$

Como práctica, puede tomarse una muestra de sesquicarbonato de sodio, $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ (aproximadamente), o bien, una mezcla preparada con 4 g de carbonato de potasio p.a. y 1 g de bicarbonato de sodio p.a. Los detalles experimentales son similares a los dados en secc. *III, 14*.

III, 16. Determinación de ácido fosfórico en ácido ortofosfórico comercial. — *Consideraciones generales.* — El ácido fosfórico es un ácido tribásico; los *p*H de los puntos de equivalencia, que corresponden a las etapas de neutralización primaria, secundaria y terciaria, son aproximadamente 4,6, 9,7 y 12,6 en solución 0,1 *N* para este último (secc. *I, 37*). Las variaciones de *p*H en las proximidades de los puntos de equivalencia son relativamente pequeñas (Fig. 10). Para la primera etapa (*p*H 4,6), puede emplearse como indicador, heliantina o heliantina-carmín índigo (*p*H 3,1 - 4,4), o verde de bromocresol (*p*H 3,8 - 5,4); es conveniente emplear como testigo una solución de fosfato monosódico, NaH_2PO_4, con la misma cantidad de indicador. Para la segunda etapa (*p*H 9,7), si se emplea fenolftaleína (*p*H 8,3 - 10,0) se obtienen resultados tan sólo aproximados; es preferible la timolftaleína (*p*H 9,3 - 10,5), pero más conveniente, es el indicador mezcla, formado de 2 partes de fenolftaleína y 1 de α-naftolftaleína, que vira de rosa pálido a verde, y luego a violeta, a *p*H 9,6. Para la tercera etapa (*p*H 12,6) aun no se conoce ningún indicador satisfactorio. Si se ha efectuado la titulación hasta la segunda etapa y se agrega, entonces, solución de cloruro de calcio para precipitar el ion trivalente, PO_4^{---}, a medida que se forma, se puede titular, como ácido tribásico empleando timolftaleína, o el indicador mezcla ya mencionado.

Técnica. — Se pesa al mg, en un pesafiltro con tapa esmerilada, 2 g de ácido fosfórico siruposo comercial. Se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml y se lleva a volumen con agua. Se homogeneiza la solución. Se titulan porciones de 25 ml con solución valorada de hidróxido de sodio, libre de carbonato, empleando, como indicador, timolftaleína o, de pre-

ferencia α-naftolftaleína-fenolftaleína. Se efectúan dos o tres titulaciones, que no deben diferir en más de 0,1 ml.

$$H_3PO_4 + 2\,NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$$
$$1 \text{ ml de NaOH } N \cong 0{,}04902 \text{ g de } H_3PO_4 .$$

Se calcula el tanto por ciento de H_3PO_4 en la muestra.

III, 17. Determinación de ácido bórico en bórax. — *Consideraciones generales.* — El ácido bórico actúa como ácido monobásico muy débil ($K_a = 5{,}8 \times 10^{-10}$) ; por eso, no se lo puede titular con suficiente exactitud, empleando álcali valorado 0,1 *N*. (secc. *I, 34*). Sin embargo, agregando ciertos compuestos orgánicos, polihidroxilados, como ser: glicerina, manita, dextrosa o azúcar invertido, se transforma en un ácido monobásico, relativamente fuerte, por ejemplo, glicerobórico, manitobórico, etc., del tipo:

$$\begin{matrix} | \\ -C-OH \\ | \\ -C-OH \\ | \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ \quad \searrow \\ \quad B-OH \\ \quad \nearrow \\ HO \end{matrix} = \begin{matrix} | \\ -C-O \\ | \quad \searrow \\ | \quad B-OH \\ | \quad \nearrow \\ -C-O \\ | \end{matrix} + 2\,H_2O .$$

Se emplea generalmente glicerina; el producto comercial, con frecuencia, es ácido, por lo que es necesario neutralizar la solución diluída de glicerina, con solución de hidróxido de sodio, para que sea neutra a la fenolftaleína. La manita es más efectiva, y tiene la ventaja de que es sólida y no aumenta apreciablemente el volumen de la solución a titular; por cada 10 ml de solución, se agrega 0,5 - 0,7 g de manita.

$$H\,[\text{poli-hidroxil — bórico}] = NaOH =$$
$$= Na\,[\text{poli-hidroxil — borato} + H_2O$$
$$1 \text{ ml de NaOH } N \cong 0{,}06184 \text{ g de } H_3BO_3$$

Este método puede emplearse para el análisis del ácido bórico comercial y de boratos. El ácido bórico técnico, puede contener sales de amonio. Es conveniente disolver 1 g, en agua caliente, agregar un ligero exceso de carbonato de sodio, hervir la solución, evaporándola hasta la mitad, para eliminar el amoníaco, filtrar si se hubiera formado precipitado, acidular el filtrado con ácido clorhídrico, hervir para eliminar el dióxido de carbono, neutralizar con solución de hidróxido de sodio, agregar glicerina o manita en cantidad necesaria y titular con solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 *N* empleando, como indicador, fenolftaleína.

Para practicar la titulación, se puede tomar bórax comercial. Se lo titula con ácido valorado, empleando como indicador

heliantina o indicador mezcla heliantina-carmín índigo (secc. *I, 37)*.

$$Na_2B_4O_7 + 2\,HCl + 5\,H_2O = 4\,H_3BO_3 + 2\,NaCl$$

$$1 \text{ ml de } HCl\,N \cong 0{,}10065 \text{ g de } Na_2B_4O_7.$$

El ácido bórico liberado, puede titularse con álcali valorado, agregando manita y empleando como indicador fenolftaleína. No debe haber ácido carbónico, pues se obtendrían resultados elevados.

$$1 \text{ ml de } NaOH\,N \cong 0{,}061\,84 \text{ g de } H_3BO_3 \cong 0{,}0533 \text{ g de } Na_2B_4O_7.$$

Técnica. — Se pesan, al mg, unos 4 g de bórax comercial, se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml, y se lleva a volumen, con agua. Se homogeneiza. Se titula 25 ml de esta solución con ácido clorhídrico 0,1 *N*, empleando, como indicador, heliantina, o heliantina-carmín índigo.

A otra porción de 25 ml de la solución se le agrega la cantidad de ácido clorhídrico valorado determinada en la titulación previa *, se cubre el vaso de precipitados o el frasco cónico con un vidrio de reloj común o con un vidrio de reloj para evaporaciones rápidas *(speedyvap Fisher)*, se calienta a ebullición incipiente, durante 10 minutos, para eliminar dióxido de carbono (una ebullición prolongada, violenta, puede producir pérdidas de ácido bórico, arrastrado por el vapor de agua) ; se enfría la solución a temperatura ambiente, y se agrega solución valorada de hidróxido de sodio, hasta restablecer el color inicial de viraje del indicador. Entonces, se agrega unos 2 g de manita y se agita hasta disolverla; se agrega unas gotas de fenolftaleína y se titula, con hidróxido de sodio 0,1 *N*, libre de carbonato, hasta obtener coloración rosada permanente. Se agrega, entonces 0,5 g de manita; si la solución se decolora, se continua titulando con hidróxido de sodio valorado, hasta que reaparezca el color rosado. Se repite la operación hasta que una nueva adición de manita no tenga ningún efecto.

Se calcula el tanto por ciento de $Na_2B_4O_7$ en la muestra, mediante los resultados de ambas titulaciones **.

III, 18. Determinación de amoníaco en una sal de amonio. — *Consideraciones generales.* — Esta determinación, puede efectuarse por método directo o indirecto. En el *método directo,* se trata una solución de sal de amonio con solución de una base fuerte (por ejemplo, hidróxido de sodio) y se destila la mezcla. El amoníaco se desprende cuantitativamente y se lo absorbe en

* Si no hay carbonato, en esta etapa, puede agregarse manita y efectuarse la titulación con solución de hidróxido de sodio, empleando como indicador, fenolftaleína.

** En productos técnicos se dan los resultados de ambas titulaciones, en B_2O_3 y Na_2O, pues puede ocurrir que el borato técnico no posea exactamente la composición química del bórax. *(N. del T.)*

una cantidad conocida de un ácido valorado, en exceso, respecto del amoníaco. El exceso de ácido se titula empleando, como indicador, rojo de metilo, heliantina, heliantina-carmín índigo, azul de bromofenol o verde de bromocresol.

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$$
$$1 \text{ ml } HCl\, N \cong 0{,}017\,038 \text{ g de } NH_3.$$

En el *método indirecto*, la sal de amonio (excepto el carbonato o bicarbonato) se hierve con una cantidad conocida de solución valorada de hidróxido de sodio, en exceso, con respecto del amoníaco. Se continúa la ebullición hasta que no se desprenda más amoníaco con el vapor. Se titula el exceso de hidróxido de sodio con ácido valorado, empleando, como indicador, rojo de metilo o heliantina-carmín índigo.

Técnica A (método directo). — Se arma un aparato como el que se muestra en la fig. 79. *A* es un balón de 1 litro, de vidrio Pyrex, con un tapón de goma bihoradado que lleva un embudo *B*, con llave, y una trampa *C* de vidrio, para las salpicaduras. La trampa es para evitar que las gotitas de solución de hidróxido de sodio sean arrastradas con el destilado. *D* es un refrigerante de Liebig conectado con la trampa mediante un tapón de goma y *E* es un frasco cónico Pyrex de 350 ml que sirve para recoger el destilado.

Como práctica, se pesa aproximadamente 1,5 g de cloruro de amonio p.a., o de "sal de amoníaco", técnico, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 50 ml de la solución al balón de destilación, y se diluye con 200 ml de agua; se agrega varios trozos de porcelana porosa para regularizar la ebullición durante la destilación. Se pone 100 ml de ácido clorhídrico 0,1 *N* en el frasco cónico, que se coloca de modo que el extremo del refrigerante penetre algo en el ácido. Se ajustan bien todos los tapones. Se carga el embudo con 100 ml de solución de hidróxido de sodio al 10 %. Se descarga la solución de hidróxido de sodio en el balón, abriendo la llave *F*; se cierra la llave cuando toda la solución haya pasado. Se calienta a ebullición suave. Se destila, durante 30-40 minutos, tiempo suficiente para que todo el amoníaco haya destilado y pasado al frasco cónico. Se abre la llave *F* antes de retirar la llama. Se desconecta la trampa de la parte superior del refrigerante. Se baja el frasco cónico y se lava el refrigerante con un poco de agua. Se agrega unas cuantas gotas de rojo de metilo * y se titula el exceso de ácido, en la solución, con hidróxido de sodio 0,1 *N*. Se repite la determinación.

* Un viraje más nítido se obtiene con el indicador mezcla, rojo de metilo-verde de bromocresol, preparado con un volumen de solución alcohólica de rojo de metilo al 0,2 por ciento y 3 volúmenes de solución alcohólica de verde de bromocresol al 0,1 por ciento.

Se calcula el tanto por ciento de NH_3 en la muestra sólida de sal de amonio.

Técnica B (método indirecto). — Se pesa, al 0,1 mg, en una balanza analítica 0,1 - 0,2 g de la sal de amonio; se pasa a un frasco cónico de vidrio Pyrex o Jena de 350 ml y se agregan 100 ml de hidróxido de sodio 0,1 *N*. Se coloca un embudo pequeño sobre el cuello del frasco, para evitar pérdidas por salpicaduras, y se hierve, hasta que una tira de papel de filtro, humedecida con solución de nitrato mercurioso, mantenida en el escape de vapor, no se ennegrezca. Se enfría la solución, se agrega unas gotas de rojo de metilo y se titula con ácido clorhídrico 0,1 *N*. Se repite la determinación.

Se calcula el tanto por ciento de NH_3 en la muestra.

III, 19. Determinación de nitratos, nitrato de sodio en nitro de Chile. — *Consideraciones generales.* — Los nitratos se reducen a amoníaco, en solución fuertemente alcalina, mediante aluminio, cinc, o más convenientemente, con aleación de Devarda (50 Cu, 45 Al, 5 Zn).*

$$3\,NO_3^- + 8\,Al + 5\,OH^- + 2\,H_2O = 8\,Al\,O_2^- + 3\,NH_3$$

El amoníaco se destila, y se recoge en un volumen conocido de ácido valorado, en exceso, con respecto al amoníaco, como en la secc. *III, 18*.

Los nitritos, también se reducen, lo que debe tenerse en cuenta, si se desea determinar solamente nitrato.

Técnica. — Se pesa, al mg aproximadamente, 1 g de nitro de Chile. Se disuelve en agua y se pasa, cuantitativamente, la solución al balón de destilación, Fig. 79. Se diluye a unos 240 ml. Se agrega 3 g de aleación de Devarda pura, finamente dividida (debe pasar totalmente por tamiz de malla nº 20). Se termina de armar el aparato (todas las conexiones deben ser hechas con tapones de goma)

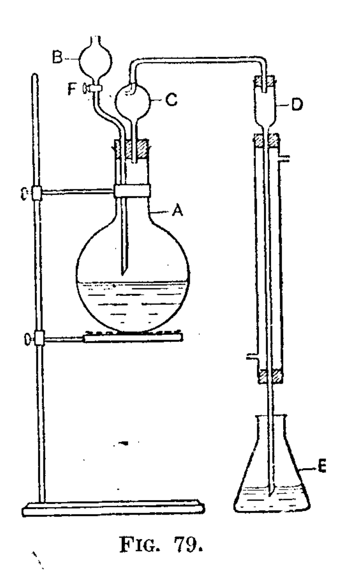


FIG. 79.

* 3 ×] $[NO_3^- + 6\,H_2O + 8\,\varepsilon \rightleftarrows NH_3 + 9\,OH^-$
8 ×] $[Al + 2\,OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2\,H^+ + 3\,\varepsilon$

$$3\,NO_3^- + 18\,H_2O + 8\,Al + 16\,OH^- \rightleftarrows 3\,NH_3 + 27\,OH^- + 8\,AlO_2^- + 16\,H^+$$

Simplificando:

$$3\,NO_3^- + 8\,Al + 5\,OH^- + 2\,H_2O \rightleftarrows 3\,NH_3 + 8\,AlO_2^-.$$

(N. del T.)

y se pone 75-100 ml de ácido clorhídrico 0,2 *N*, en el frasco cónico (frasco, cónico Pyrex de 500 ml). Se introduce por el embudo 10 ml de solución de hidróxido de sodio al 20 por ciento, e inmediatamente se cierra la llave. Se calienta *suavemente*, para iniciar la reacción, y se deja estar durante una hora, al cabo de lo cual ha cesado, prácticamente, el desprendimiento de hidrógeno, y el nitrato se ha reducido totalmente a amoníaco. Entonces, se hierve el líquido suavemente y se destila hasta que queden 40-50 ml de líquido, en el balón de destilación. Se abre la llave antes de retirar la llama. Se lava el refrigerante con una pequeña cantidad de agua destilada y se titula, el destilado y los lavados, con hidróxido de sodio 0,2 *N*, empleando como indicador rojo de metilo. Se repite la determinación. Para trabajos de alta precisión, debe efectuarse un ensayo en blanco, con agua destilada.

Se calcula el tanto por ciento de $NaNO_3$ en la muestra de nitro de Chile.

$$1 \text{ ml de H Cl } N \cong 0{,}08501 \text{ g de } Na\,NO_3.$$

Nota. Los nitratos pueden reducirse cuantitativamente, en solución neutra a amoníaco, mediante la aleación de Arndt (60 Mg y 40 Cu) ; las pequeñas salpicaduras que pueden producirse durante la ebullición no modifican el resultado de la titulación. Se introducen en el balón de destilación, 50 ml de la solución del nitrato, 150 ml de agua, 2 g de cloruro de magnesio dihidratado y 5 g de la aleación, finamente dividida. Se hierve hasta destilar unas dos terceras partes del líquido. El destilado se recoge en 50 ml de ácido de clorhídrico 0,1 *N*.

III, 20. Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl. — *Consideraciones generales.* — El empleo de este método se ha generalizado tanto, en laboratorios industriales y de investigación, que no puede dejar de incluírse en esta obra. El principio del método consiste en la transformación del nitrógeno, de las sustancias nitrogenadas, por ebullición con ácido sulfúrico concentrado, en amoníaco, que queda, por el exceso de ácido sulfúrico, como sulfato de amonio. El sulfato de amonio se determina agregando a la solución un exceso de hidróxido alcalino, después de la digestión con el ácido, separando el amoníaco liberado por destilación y recogiéndolo en ácido valorado como se ha visto en la sección *III, 18.*

Una simple digestión con ácido sulfúrico concentrado es lenta y se han propuesto varias modificaciones para aumentar la velocidad de la reacción. Una de ellas, consiste en la adición de sulfato de potasio, para elevar el punto de ebullición del ácido (técnica de Kjeldahl-Gunning); también se ha re-

currido al empleo de catalizadores, como ser: mercurio, óxido mercúrico, sulfato de cobre anhidro, selenio, o una mezcla de partes iguales de sulfato ferroso y selenio. El método simple da resultados satisfactorios en la determinación de nitrógeno, en proteínas, aminas y amidas; pero no es aplicable a los grupos nitro, azo, hidrazo y ciano, sin algunas modificaciones. Si hay nitrato, hay peligro de pérdidas de ácido nítrico; en este caso, se agrega ácido salicílico al ácido sulfúrico (1 g para 30 ml), que fija el ácido nítrico como ácido nitrosalicílico. Por adición de cinc en polvo (1 g), o de tiosulfato de sodio anhidro (5 g), el ácido nitrosalicílico se reduce al amino compuesto correspondiente que entonces, se puede determinar por el método de Kjeldahl.

Técnica. — Para practicar la determinación, puede emplearse como muestra, harina o acetanilida. * Se pesa, al mg, 1,5 - 2 g de harina o, al 0,1 mg, aproximadamente, 0,1 g de acetanilida. Se pasa a un balón de Kjeldahl Pyrex, un balón de cuello largo y estrecho. Se agregan 10 g de sulfato de potasio p.a., 0,2 g de selenio ó 0,5 g de sulfato de cobre anhidro, ó 0,5 g de partes iguales de sulfato ferroso y selenio, y se vierte en el balón, 25 ml de ácido sulfúrico concentrado, de tal modo que arrastre las partículas que puedan estar adheridas al cuello. Se agita hasta que el contenido se mezcle bien. Se coloca el balón sobre una plancha de amianto con un orificio de 4,5 cm de diámetro, y se inclina el cuello a unos 60°. Se tapa el balón con una pieza de vidrio, que quede suelta, de forma alargada y puntiaguda, en la porción que se introduce, y redondeada en la parte que queda afuera, o bien con un embudo pequeño o un tapón de cabeza chata de botella de reactivo. Se calienta el balón, bajo *campana,* con llama pequeña. Cuando ha cesado la producción de espuma, se aumenta la llama hasta que la mezcla hierva suavemente. Se continúa el calentamiento durante 30 minutos más, después que la solución se ha vuelto incolora o límpida (comúnmente 90 - 120 minutos), y entonces, se deja enfriar. Cuando *está fría,* se agrega cuidadosamente, mientras se agita, unos 200 ml de agua. Se pasa cuantitativamente al aparato de destilación de amoníaco (fig. 79). Se agregan unos cuantos trozos de porcelana porosa y un exceso de solución de hidróxido de sodio. Se destila el amoníaco y se recoge en una cantidad conocida de ácido valorado, en exceso, con respecto del amoníaco, como se describió en la secc. *III, 18.* Se efectúa una determinación en blanco siguiendo la técnica ya indicada; pero sin la muestra.

Se calcula el tanto por ciento de nitrógeno en la muestra.

NOTA. Si se emplea como catalizador mercurio (0,7 g) u óxido mer-

* N-fenilacetamida o *antifebrina,* $CH_3 CONHC_6H_5$. *(N. del T.)*

cúrico (1 g) debe agregarse 25 ml de una solución que contenga 8 g de tiosufato de sodio ó 4 g de sulfuro de potasio por 100 ml, antes de empezar la destilación, para descomponer los compuestos amino mercúricos.

TITULACIONES DE PRECIPITACIóN Y FORMACIóN DE COMPLEJOS

III, 21. Consideraciones generales. — Antes de comenzar con el estudio de estos métodos, debe tenerse un perfecto conocimiento de la teoría de la formación de precipitados y complejos, en las secc. *I, 39-41.*

Se emplean en argentimetría las siguientess soluciones valoradas: nitrato de plata, cloruro de sodio, tiocianato de potasio o de amonio y cianuro de potasio.

III, 22. Preparación de nitrato de plata 0,1 N. — *Consideraciones generales.* — Si se dispone de plata muy pura, fácil de adquirir, la solución valorada puede prepararse disolviendo en un frasco cónico, con embudo en el cuello para evitar pérdidas, un peso conocido de plata (10,788 g para 1 litro de 0,1 *N),* en ácido nítrico puro, diluído, y llevando con agua a volumen conocido.

Sin embargo, en métodos como el de Mohr, (secc. *I, 41 A*), en el que el indicador es cromato de potasio, o en las determinaciones con indicadores de adsorción (secc. *I, 41 C*), la solución valorada de nitrato de plata no debe tener ácido libre; por eso es preferible para tener una solución neutra, disolver en agua, directamente, nitrato de plata, cuyo equivalente gramo es 169,89 g.

El nitrato de plata p.a. tiene una pureza no menor de 99,9 por ciento, por lo que, una solución valorada puede prepararse por pesada directa. Si se emplea nitrato de plata comercial, recristalizado, o si se debe verificar la normalidad de la solución de nitrato de plata, la valoración se efectúa con cloruro de sodio puro, p.a.

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftarrows Ag\,Cl$$
$$Ag\,NO_3 + Na\,Cl = Ag\,Cl + Na\,NO_3.$$

El cloruro de sodio p.a. tiene una pureza de 99,9 - 100,0 por ciento; por esto, es un excelente patrón primario. El cloruro de sodio es muy higroscópico y, en trabajos de precisión, es conveniente secarlo, finamente pulverizado, en una estufa eléctri-

ca, a 250-350° C durante 1-2 horas y dejarlo enfriar en un desecador. *

Técnica A. — *Empleando nitrato de plata p.a.* — Se seca nitrato de plata, pulverizado, a 150° C, durante 2 horas y se lo deja enfriar en un desecador. Se pesa, al mg, 8,496 g **, se disuelve en agua y se lleva a 500 ml, en un matraz aforado. Así se obtiene una solución 0,1000 *N*. También puede pesarse, al mg, aproximadamente 8,5 g de nitrato de plata puro, seco, disolverlo en agua, llevar a 500 ml en un matraz aforado, y calcular la normalidad de la solución con el peso de nitrato de plata empleado.

Técnica B. — *Empleando nitrato de plata recristalizado.* — Se pesa unos 8,5 g de nitrato de plata, se disuelve en agua, se lleva a 500 ml en un matraz aforado y se homogeniza. La solución se valora empleando, como patrón, cloruro de sodio p.a.

Las soluciones de nitrato de plata deben protegerse de la luz; se conservan en frascos de color caramelo.

III, 23. Valoración de la solución de nitrato de plata. — El cloruro de sodio tiene un equivalente gramo de 58,46 g. Una solución 0,1000 *N* se prepara pesando 2,923 g de sal pura (por ejemplo, p.a., secc. *III, 22*) seca, disolviéndola en agua y llevándola a 500 ml en un matraz aforado. También, se puede pesar, al mg, unos 2,9 g de sal pura, disolverla en agua, llevar a 500 mg en un matraz aforado y calcular la normalidad de la solución con el peso empleado de cloruro de sodio.

A. Empleando como indicador cromato de potasio. — *Método de Mohr.* — La teoría de este método ya se ha visto en la secc. *I, 41 B*. La *solución del indicador* se prepara disolviendo 5 g de cromato de potasio p.a., en 100 ml de agua. El volumen final de la solución, en la titulación, debe ser de 50-100 ml; emplea 1 ml de la solución del indicador, de modo que la concentración del cromato de potasio, es 0,0025 - 0,005 *M*.

Se pipetea 25 ml de cloruro de sodio valorado 0,1 *N*, se pasa a un frasco cónico de 250 ml, puesto sobre azulejo blanco (1), se agrega 1 ml de la solución del indicador (preferentemente con una pipeta de 1 ml). Se titula, lentamente, con la solución de nitrato de plata, mediante una bureta, agitando circularmente el líquido, hasta que el color rojo formado, al agregar cada gota, comience a desaparecer más lentamente, lo que indica que la

* Para operaciones de muy alta precisión, se seca la sal pulverizada, en un horno eléctrico, a mufla, a 500-600° C y, después, se deja enfriar en un desecador. Esta temperatura elevada es innecesaria para operaciones corrientes (de aproximación 0,1 por ciento).

** Este peso debe multiplicarse por la inversa de la fracción de pureza del nitrato de plata p.a., por ejemplo, por 1/0,999.

mayor parte del cloruro ha precipitado. Se continúa agregando gota a gota, hasta que se produzca un débil pero nítido cambio de color. Este color pardo rojizo, débil debe persistir aún después de una agitación enérgica. Si se sobrepasa el punto final (producción de un color pardo rojizo intenso), se agrega un volumen medido de la solución valorada de cloruro de sodio y se continúa la titulación. Se determina la corrección, por blanco, del indicador, con 1 ml de la solución del indicador y un volumen de agua destilada igual al volumen final de la titulación (2), agregando, gota a gota, solución de nitrato de plata hasta que el color de este ensayo en blanco, sea igual al de la solución titulada. La corrección por el blanco del indicador, que no será mayor que 0,03 - 0,10 ml de nitrato de plata, se resta al volumen de nitrato de plata utilizado en la titulación. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución valorada de cloruro de sodio (3). Las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula la normalidad de la solución de nitrato de plata (secc. *III, 4 A*).

Notas. 1. El punto final se percibe fácilmente efectuando la operación en una cápsula de porcelana grande. Se agita la solución con un agitador pequeño (pequeña varilla de vidrio).

2. Un ensayo en blanco se efectúa mejor agregando aproximadamente 0,5 g de carbonato de calcio p.a. Así, se tiene un precipitado inerte, blanco, similar al que se obtiene en la titulación de cloruros, lo que facilita la comparación de las coloraciones.

3. Ver nota 1, *Técnica A* en la Secc. *III, 6.*

B. Empleando un indicador de adsorción. — Consideraciones generales. — La teoría se da en la secc. *I, 41 C.* La fluoresceína y la diclorofluoresceína, son indicadores convenientes para la titulación de cloruros. Al emplear estos indicadores, se llega al punto final cuando el precipitado blanco, en la solución amarillo verdosa, cambia de color nítidamente, tomando un pronunciado tinte rojizo.

El viraje es reversible, así, por adición de solución de cloruro, el precipitado se decolora. Si se emplea fluoresceína, la solución debe ser neutra, o tan sólo ligeramente ácida, por la presencia de ácido acético; las soluciones ácidas deben tratarse con acetato de sodio, en pequeño exceso. La solución de cloruro debe diluirse a 0,01-0,05 *N*, pues, si fuera más concentrada, el precipitado coagula demasiado pronto, lo que dificulta percibir el punto final. La fluoresceína no debe emplearse en soluciones más diluídas que 0,005 *N*. Para soluciones más diluídas, se recurre a la diclorofluoresceína que, además, posee ciertas ventajas con respecto a la fluoresceína. La diclorofluoresceína da muy buenos resultados en soluciones muy diluídas (para aguas po-

bles) y puede usársela en presencia de ácido acético y en soluciones débilmente ácidas, lo que permite titular directamente, empleando como indicador diclorofluoresceína, los cloruros de cobre, níquel, manganeso, cinc, aluminio y magnesio que, no pueden titularse por el método de Mohr.

Para una titulación inversa (solución de cloruro que se agrega a la de nitrato de plata) un indicador conveniente es la tartrazina (cuatro gotas de una solución de tartrazina al 0,2 por ciento, para 100 ml). En el punto final, la solución casi incolora toma un color azul (secc. *I, 41 C*).

Las soluciones de los indicadores se preparan de la manera siguiente:

Fluoresceína. — Se disuelve 0,1 g de fluoresceína en 100 ml de alcohol al 70 por ciento, o bien 0,1 g de fluoresceinato de sodio en 100 ml de agua.

Diclorofluoresceína. — Se disuelve 0,1 g de diclorofluoresceína en 100 ml de alcohol al 60-70 por ciento, o bien, 0,1 g de diclorofluoresceinato de sodio en 100 ml de agua.

Técnica. — Se pipetea 25 ml de cloruro de sodio 0,1 N y se pasa a un frasco cónico de 250 ml. Se agrega 10 gotas del indicador, fluoresceína o diclorofluoresceína, y se titula con solución de nitrato de plata, bajo luz difusa, mientras se agita el frasco circularmente. A medida que se aproxima al punto final, el cloruro de plata se va coagulando más apreciablemente y se advierte que la aparición del color rosado, por la adición de una gota de solución de nitrato de plata, se hace cada vez más pronunciado. Se continúa titulando con solución de nitrato de plata, hasta que se perciba un cambio nítido en el precipitado, que toma un pronunciado color rosado o rojo. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de solución de cloruro. Las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula la normalidad de la solución de nitrato de plata.

III, 24. Determinación de cloruros. — Por el método de Mohr, o empleando indicador de adsorción, pueden determinarse cloruros, en solución neutra, titulando con solución valorada de nitrato de plata 0,1 N. Si la solución es ácida, se neutraliza con carbonato de calcio, libre de cloruros, bicarbonato de sodio o bórax, debiendo emplearse reactivos de calidad p.a. También puede eliminarse una acidez mineral, neutralizando la mayor parte del ácido con solución de amoníaco y, después, agregando un exceso de acetato de amonio p.a. La titulación de soluciones neutralizadas con carbonato de calcio, empleando indicador de adsorción, resulta más fácil si se agrega 5 ml de solución de dex-

trina al 2 por ciento; la dextrina disminuye el efecto coagulante del ion calcio. Si la solución es alcalina, se neutraliza con ácido nítrico, libre de cloruro, empleando como indicador fenolftaleína.

1 ml de $AgNO_3$ N ≅ 0,035 457 g de CI ≅ 0,058 454 g de Na Cl.

III, 25. Determinación de bromuros. — *Consideraciones generales.* — Se puede determinar bromuro por el método de Mohr. El indicador de adsorción más conveniente es la eosina, aun cuando puede usarse la fluoresceína; pero con las limitaciones indicadas para cloruros en la secc. *III, 23 B.* La eosina puede emplearse en soluciones diluídas y aun en presencia de ácido nítrico 0,1 *N*; pero, en general es preferible titular soluciones con acidez acética.

La solución del *indicador eosina* se prepara disolviendo 0,1 g de eosina en 100 ml de alcohol al 70 por ciento, o bien, 0,1 g de eosinato de sodio en 100 ml de agua.

Para la titulación inversa (solución de bromuro que se agrega a la de nitrato de plata), un excelente indicador es la rodamina 6 G (10 gotas de una solución acuosa al 0,05 por ciento) (secc. *I, 41 C*). Es conveniente que la solución sea del orden del 0,5 *N*, con respecto a la plata. En el punto final el precipitado adquiere un color violeta.

Para practicar el empleo de eosina, puede determinarse la pureza de bromuro de potasio, de preferencia de calidad p.a.

Técnica. — Se pesa, al mg, unos 3 g de bromuro de potasio, se disuelve en agua y se lleva a 250 ml en un matraz aforado. Se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de la solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agregan 75 ml de agua, unos cuantos ml de ácido acético 6 *N* y 10 gotas de solución de eosina. Se titula con nitrato de plata 0,1 *N*, a la luz difusa. El bromuro de plata coagula aproximadamente 1 por ciento antes del punto de equivalencia; la aparición local de color rojo se acentúa cada vez más, por adición de solución de nitrato de plata. Se prosigue, gota a gota, con agitación enérgica, hasta que se perciba un cambio nítido en el precipitado, que toma un pronunciado color de magenta. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de bromuro.

Se calcula la pureza de la muestra.

1 ml de $Ag\,NO_3$ N ≅ 0,07992 g Br ≅ 0,1190 g de K Br.

Método mercurométrico. — Otro método para la determinación volumétrica de bromuros, que emplea un indicador de adsorción (azul de bromofenol), consiste en la titulación con *solución de nitrato mercurioso.* Esta sal es delicuescente y, por eso, no se la puede usar para preparar soluciones valoradas por pesada directa; el $Hg\ NO_3 . H_2O$ p.a. tiene una pureza inferior al

95 por ciento. Se disuelve 30 gramos de nitrato mercurioso p.a. en agua acidulada con ácido nítrico y se lleva a 1 litro, con agua, en un matraz aforado *. Se valora la solución con bromuro de potasio 0,1 *N* preparada disolviendo en agua 11,902 g de bromuro de potasio p. a., seco, y diluyendo a 1 litro. Una porción de 25 ml de solución de bromuro se diluye con igual volumen de agua y se agrega unas gotas de solución de azul de bromofenol al 0,1 por ciento. Se titula con la solución de nitrato mercurioso, hasta que el tinte amarillento del precipitado, vire en forma nítida, a lila. Se calcula la normalidad de la solución de nitrato mercurioso. Se efectúa después otra titulación similar con la solución desconocida de bromuro.

III, 26. Determinación de cloruros y bromuros con solución valorada de perclorato mercurioso. *Método mercurométrico. — Consideraciones generales.* El perclorato mercurioso puede usarse para la determinación de cloruros y bromuros empleando azul de bromofenol, como indicador de adsorción, en solución ácida; las soluciones de perclorato mercurioso son estables durante mucho tiempo, si se conservan en la oscuridad; son fáciles de preparar y están libres de iones mercúricos que puedan interferir (comparar con la solución de nitrato mercurioso, secc. *III, 25*) y dan un punto final nítido, que coincide casi exactamente con el punto de equivalencia. El cambio de color en el punto final es de blanco crema a lila; se obtienen mejores resultados si la adición del indicador se hace cerca del punto final.

Los ácidos nítrico, perclórico y acético no interfieren si la concentración total de ácido no excede de 0,04 *N*; las concentraciones mayores de ácidos impiden el cambio de color. En presencia de ácido sulfúrico y de sulfatos se obtienen resultados elevados; este error se elimina agregando a la solución *en ebullición* un exceso de nitrato de plomo; no es necesario separar el sulfato de plomo, por filtración, antes de efectuar la titulación. Los únicos cationes que interfieren son los de plata y los mercúricos; en presencia de iones mercúricos los resultados son bajos, siendo el error, por defecto, proporcional a la concentración de ion mercúrico, debido a la formación del halogenuro mercúrico, escasamente disociado.

Técnica A. Preparación de perclorato mercurioso aproximadamente 0,1 N. Se toma una mezcla de 22 g de óxido mercúrico rojo, p.a.**. 45 g de ácido perclórico (d = 1,5; 60 %),

* La solución debe tener **suficiente ácido nítrico libre como para evitar la hidrólisis de la sal mercuriosa.** *(N. del T.)*

** Si el óxido mercúrico que se dispone reaccionara lentamente, se lo prepara como sigue: Se agrega un ligero exceso de solución de hidróxido de sodio a una solución caliente de cloruro mercúrico (preparada con reactivos p.a.), se filtra, empleando un embudo filtrante con placa porosa, se lava bien con agua y se seca a 100 - 120° C.

50 ml de agua y 30 g de mercurio puro y se agita violentamente, a intervalos, durante una hora. De tiempo en tiempo se retiran unas gotas de la solución, se diluye, se agrega solución de cloruro de sodio y se filtra. La reducción a mercurioso se da por terminada cuando el filtrado obtenido no da precipitado con el sulfuro de hidrógeno. Se decanta o se filtra la solución, para separar el exceso de mercurio, y se diluye a dos litros. La solución se conserva en la oscuridad, pues si se expone a la luz, se transforma en mercurio y perclorato mercúrico: $Hg_2^{++} \rightleftharpoons Hg^{\circ} + Hg^{++}$.

B. Valoración. Puede emplearse una solución 0,1 *N* de cloruro de sodio (secc. *III, 23*), o de bromuro de potasio (secc. *III, 25*). Se toma 25 ml de la solución valorada (NaCl o KBr), se pasa a un frasco cónico y se diluye a 100 ml; se agrega 0,5 ml de azul de bromofenol (solución acuosa al 0,05 %) y, mediante una bureta, se titula con la solución de perclorato mercurioso, hasta que el color del precipitado vire de blanco crema a lila. Es conveniente agregar el indicador cerca del punto final.

C. Determinación de cloruros y bromuros con solución valorada de perclorato mercurioso. Se diluye la solución del cloruro a 100 ml. Si hay sulfato presente se hierve, se agrega 10-20 ml de solución de nitrato de plomo al 5 por ciento y se enfría. Se agrega una gota de azul de bromofenol y después, solución de hidróxido de amonio o de carbonato de sodio, hasta que el indicador vire a azul débil; se titula con perclorato mercurioso 0,1 *N*, ó 0,05 *N*. Poco antes de llegar al punto final, se agrega 0,5 ml de azul de bromofenol y se continúa la titulación hasta que el color del precipitado sea lila.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de cloruro en cloruro de bario cristalizado, p.a.

III, 27. Determinación de yoduros. — *Consideraciones generales.* El método de Mohr no puede emplearse para la titulación de yoduros o de tiocianatos, debido a que se produce adsorción por el precipitado y a que no se obtiene un punto final nítido. Como indicador de adsorción se puede emplear eosina, aunque es preferible la diyododimetilfluoresceína *. La eosina se emplea en la misma forma que para bromuros (secc. *III, 25*).

El *indicador de diyododimetilfluoresceína* se prepara disolviendo 1 g en 100 ml de alcohol al 70 por ciento. El cambio de color en el precipitado es de rojo anaranjado a rojo azulado.

Como práctica, puede determinarse la pureza del yoduro de potasio, de preferencia, de calidad p.a.

* En los grupos de la resorcina se encuentran los metilos y los yodos. Ver *Chemical Indicators*. O. Tomicêk — Butterworths Scientific Publications - Londres, 1951. *(N. del T.)*

Técnica. Se pesa, al mg, unos 4 g de yoduro de potasio, se disuelve en agua, se lleva a 250 ml en un matraz aforado y se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de la solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agregan 75 ml de agua y 1 ml del indicador diyododimetilfluoresceína. Se titula con nitrato de plata 0,1 *N*, como en cloruros (secc. *III, 23 B*). La coagulación del yoduro de plata se produce alrededor del 1 por ciento antes del punto final y el viraje del punto final, es de rojo anaranjado a violeta. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula la pureza de la muestra de yoduro de potasio.

$$1 \text{ ml de } AgNO_3\,N \cong 0{,}1269 \text{ g de } I^- \cong 0{,}1660 \text{ g de KI}.$$

III, 28. Determinación de tiocianatos. — Se pueden determinar con indicadores de adsorción, en la misma forma que los cloruros y bromuros. Otro método para determinar tiocianatos se da en secc. *III, 43*.

III, 29. Determinación de mezclas de halogenuros, con indicadores de adsorción. — *A. Mezcla de cloruro y yoduro.* Es diferente la adsorción de iones cloruro y yoduro por el precipitado del halogenuro de plata correspondiente, lo que permite emplear indicadores de adsorción para la determinación de cloruro y yoduro en una mezcla de ambos. Así, se puede determinar el yoduro con diyododimetilfluoresceína (secc. *III, 27*) titulando con nitrato de plata 0,1 *N* y conjuntamente el yoduro y cloruro, por una titulación similar, con fluoresceína. El cloruro se obtiene por diferencia. Si hubiera un gran exceso de cloruro, el resultado obtenido para yoduro puede ser hasta 1 por ciento más elevado. Sin embargo, si se emplea como indicador, rosa de Bengala, diclorotetrayodofluoresceína * (viraje de rojo carmín a violeta), en presencia de carbonato de amonio, la titulación del yoduro es más exacta.

B. Mezcla de bromuro y yoduro. Se determina el halogenuro total (bromuro + yoduro), titulando con nitrato de plata 0,1 *N*, empleando como indicador eosina o fluoresceína. Se determina el yoduro titulando con nitrato de plata 0,01-0,1 *N*, empleando

* Rosa de Bengala:

(*N. del T.*)

como indicador diyododimetilfluoresceína. El bromuro se obtiene por diferencia.

Se han propuesto numerosos indicadores de adsorción para diversos fines, pero un estudio más completo de los mismos está fuera del alcance de esta obra *.

III, 30. Determinación de mezclas de halogenuros, por método indirecto. — *Consideraciones generales.* El método se aplica a la determinación de una mezcla de dos sales con anión común, por ejemplo: cloruro de sodio y cloruro de potasio, o bien, con catión común, por ejemplo: cloruro de potasio y bromuro de potasio.

I) *Determinación de cloruro de sodio y de cloruro de potasio, en una mezcla de ambas sales.* Se toma un peso conocido p_1 g, de la muestra, mezcla de ambas sales, y se determina el cloruro total titulando con nitrato de plata 0,1 N, por el método de Mohr, o bien, empleando un indicador de adsorción. Sea p_2 ** g, el peso del nitrato de plata empleado en la titulación de p_1 g de la mezcla de x g de NaCl é y g de KCl. Entonces:

$$x + y = p_1$$

$$\frac{169{,}89\,x}{58{,}46} + \frac{169{,}89\,y}{74{,}56} = p_2$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones de primer grado, se obtienen los valores de x é y.

II) *Determinación de cloruro de potasio y bromuro de potasio, en una mezcla de ambas sales.* Se determina el halogenuro total por el método de Mohr, o bien, empleando un indicador de adsorción. Sea p_1 g, el peso de la mezcla de las sales, p_2 g **, el peso del nitrato de plata empleado en la titulación de x g de cloruro de potasio é y g de bromuro de potasio. Entonces:

$$x + y = p_1$$

$$\frac{169{,}89\,x}{74{,}56} + \frac{169{,}89\,y}{119{,}02} = p_2$$

Se obtienen los valores de x é y, resolviendo este sistema de ecuaciones.

Se puede demostrar *** que el método depende de la diferencia entre los pesos equivalentes de los dos componentes de

* Una información excelente dada por K. Fajans figura en el capítulo "Adsorption indicators for precipitation reaction" en el libro de W. Bottger and R. E. Oesper, *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*, 1938, p. 203-250 (Van Nostrand; Chapman and Hall).

** $$p_2 = V \times 0{,}016\,989$$

siendo V los ml de la solución de nitrato de plata 0,1 N gastados en la titulación. *(N. del T.)*

*** H. A. Fales and F. Kenny, *Inorganic Quantitative Analysis*, 1939, pág. 264 (Appleton-Century).

la mezcla, siendo tanto más exacto cuanto menor sea la diferencia entre las cantidades en que se encuentran presentes los componentes y cuanto más diferentes sean los respectivos pesos equivalentes *.

Como práctica se puede analizar una mezcla de pesos iguales de cloruro de sodio y cloruro de potasio, o bien, de cloruro de potasio y bromuro de potasio, efectuando la titulación con nitrato de plata 0,1 *N*. Los detalles experimentales para efectuar la titulación ya fueron dados en las secciones anteriores.

III, 31. Método de Volhard. Preparación y empleo de tiocianato de potasio 0,1 *N*. — *Consideraciones generales.* El método original de Volhard (1874-1878), para la determinación de plata en una solución de *ácido nítrico diluído*, consiste en titular, con

---

* Se puede resolver el problema de la determinación indirecta de mezclas de dos halogenuros conociendo las sales (para poder calcular los respectivos equivalentes gramo), el peso de la mezcla y el número de miliequivalentes, determinado, por ejemplo, argentimétricamente. Siendo:

$$n = V \times N$$

donde:

n = número de miliequivalentes gramo.
V = volumen en mililitros de la solución valorada de nitrato de plata (si se efectúa una argentimetría), empleados en la titulación.
N = normalidad de la solución valorada.

Se pueden presentar los siguientes casos:

I) Mezcla de dos sales con anión común, p.ej.: de cloruro de sodio y de cloruro de potasio.

Sea p g el peso de la mezcla de x g de NaCl y de y g de KCl.

NaCl, peso molecular: 58,458; miliequivalente gramo: 0,058 458 g
KCl, ,, ,, : 74,553; ,, ,, : 0,074 553 g.

Se debe resolver el sistema de ecuaciones:

$$x + y = p$$
$$\frac{1}{0{,}058\,458}\,x + \frac{1}{0{,}074\,553}\,y = n$$

II) Mezcla de dos sales con catión común, p.ej.: cloruro de potasio y bromuro de potasio.

Sea p g el peso de la mezcla de x g de KCl y de y g de KBr.

KCl, peso molecular: 74,553; miliequivalente gramo: 0,074553 g
KBr, ,, ,, : 119,012; ,, ,, : 0,119012 g.

Se debe resolver el sistema de ecuaciones:

$$x + y = p$$
$$\frac{1}{0{,}074553}\,x + \frac{1}{0{,}119012}\,y = n$$

III) Mezcla de dos sales con anión y con catión diferentes, p.ej.: cloruro de sodio y bromuro de potasio.

Sea p g. el peso de la mezcla de x g de NaCl y de y g de KBr.

NaCl, peso molecular: 58,458; miliequivalente gramo: 0,058458 g
,, ,, : 0,119012 g KBr, ,, ,, : 119,012;.

Se debe resolver el sistema de ecuaciones:

$$x + y = p$$
$$\frac{1}{0{,}058458}\,x + \frac{1}{0{,}119012}\,y = n$$

(*N. del T.*)

solución valorada de tiocianato, empleando una sal férrica, como indicador. Este método ha probado su gran valor, no sólo para la determinación de plata, sino también, en numerosos análisis por retorno. La teoría del método de Volhard se ha dado en la secc. *I, 41 B*. La concentración del ácido nítrico debe ser 1-10 por ciento, en volumen (el ácido nítrico concentrado retarda la formación del "tiocianato férrico"), y la temperatura no debe exceder de 25°C. (a temperaturas más altas se decolora el tiocianato férrico). Las soluciones no deben tener ácido nitroso, que da un color rojo con el ácido tiociánico y puede ser confundido con el tiocianato férrico. Se prepara la solución de ácido nítrico, diluyendo el ácido concentrado p.a., con un cuarto de su volumen de agua y haciéndolo hervir hasta que sea perfectamente incoloro; así se eliminan los óxidos nitrosos que puedan estar presentes.

Este método se aplica para la determinación de los aniones, por ejemplo: cloruro, bromuro y yoduro, que dan con el catión plata precipitados escasamente solubles en ácido nítrico diluído. Se agrega un volumen conocido de solución valorada de nitrato de plata, en exceso, con respecto al halogenuro, a la solución que contiene ácido nítrico libre y se titula el exceso de nitrato de plata con solución de tiocianato, valorada. Este procedimiento de titulación se denomina: *método de titulación por retorno.*

Los aniones, cuyas sales de plata son escasamente solubles en agua, pero que son solubles en ácido nítrico, como por ejemplo: fosfato, arseniato, cromato, sulfuro y oxalato, se precipitan en medio neutro, con una cantidad conocida de solución valorada de nitrato de plata, en exceso *. El precipitado se filtra, se lava a fondo, se disuelve en ácido nítrico diluído y se titula con solución valorada de tiocianato. También puede titularse, por retorno, determinando el exceso de nitrato de plata en el filtrado, acidificando con ácido nítrico diluído y titulando con solución valorada de tiocianato.

Los tiocianatos de amonio y de potasio son delicuescentes; los reactivos de calidad p.a. no contienen cloruro ni otras sustancias que puedan interferir en el método de Volhard. Se prepara una solución de tiocianato aproximadamente 0,1 *N* y se valora con nitrato de plata 0,1 *N*.

Técnica. Se pesa unos 9 g de tiocianato de amonio p.a., o bien, 11 g de tiocianato de potasio p.a.; se disuelve en agua, se lleva a un litro en un matraz aforado, y se homogeniza.

---

* Si no se ha de efectuar la titulación por retorno, no es necesario agregar un volumen *conocido* de solución *valorada* de nitrato de plata, pues basta agregar solución de nitrato de plata para uso cualitativo, hasta que no se observe más precipitación, ya que la valoración se hace luego con el precipitado. *(N. del T.)*

Valoración. Se emplea nitrato de plata, 0,1 *N*, preparado y valorado, como se describió en la secc. *III, 23*.

La solución indicadora, de sal férrica *, es una solución acuosa, saturada en frío (40 %), de sulfato amónico férrico p.a. a la cual se le ha agregado un poco de ácido nítrico 6 *N*. Se emplea 1 ml de esta solución en cada titulación.

Se pipetea 25 ml de solución de $Ag\,NO_3$ 0,1 *N*, se pasa a un frasco cónico de 250 ml y se agregan 5 ml de ácido nítrico 6 *N* y 1 ml de solución indicadora de sal férrica. Se titula con solución de tiocianato de potasio o de amonio. Al principio se produce un precipitado blanco, que da, a la solución, una apariencia lechosa y cada gota de tiocianato produce una mancha pardo rojiza, que pronto desaparece por agitación. Al aproximarse al punto final, el precipitado coagula y sedimenta; finalmente, cuando una gota de la solución de tiocianato produce un débil color pardo, que no desaparece por agitación, se ha llegado al punto final. El blanco del indicador equivale a 0,01 ml de nitrato de plata 0,1 *N*. Debe agitarse violentamente, durante la titulación, para obtener resultados satisfactorios. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de nitrato de plata. Las titulaciones efectuadas deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula la normalidad de la solución de tiocianato (sección *I, 25* y *III, 4 A*). La solución de tiocianato puede ser algo más concentrada que 0,1 *N*; el volumen de agua que debe agregarse para que la solución sea exactamente 0,1000 *N* se calcula como se describió en el ejemplo 15 (secc. *I, 24*).

La solución de tiocianato conserva la concentración durante un tiempo muy largo, si se evita la evaporación.

Empleo de tartrazina como indicador **. Se pueden obtener resultados satisfactorios usando, como indicador de adsorción, tartrazina. Se opera como se describió anteriormente; pero se agrega 4 gotas de tartrazina (solución acuosa al 0,5 %) en lugar del indicador de sal férrica. El precipitado toma color amarillo pálido, durante la titulación, pero la solución sobrenadante es incolora, lo que se puede observar a ojo, mirando a

* Denominada también, solución de alumbre férrico. (*N. del T.*)

** Tartrazina:

CO . ONa
|
C = N—C_6H_4—SO_3Na
|
C = C
|
N = N—C_6H_4—SO_3Na

(*N. del T.*)

través del líquido. En el punto final, la solución sobrenadante tiene un color amarillo limón, brillante. Se obtiene un viraje nítido con una gota de solución de tiocianato 0,1 *N*.

III, 32. Determinación de plata en una aleación de plata. — Para practicar esta determinación se puede usar una moneda pequeña de plata. Se la pule y se pesa, al 0,1 mg. Se coloca la moneda en un frasco cónico de 250 ml, se agregan 5 ml de agua y 10 ml de ácido nítrico concentrado; se pone un embudo pequeño sobre el frasco, para evitar pérdidas. Se calienta suavemente hasta que la moneda se haya disuelto. Se agrega un poco de agua y se hierve durante 5 minutos, para eliminar los óxidos de nitrógeno. Se pasa cuantitativamente, la solución fría, a un matraz aforado de 100 ó de 250 ml y se lleva a volumen con agua destilada. Se titulan porciones de 25 ml, con la solución de tiocianato 0,1 *N*, como se describió en la secc. *III, 31*.

Se calcula, el tanto por ciento de plata, en la aleación analizada.

$$1 \text{ ml de KSCN (o de } NH_4SCN) \; N \cong 0{,}107\,88 \text{ g de Ag.}$$

Nota. Los metales cuyas sales son incoloras, no interfieren en la determinación, excepto mercurio y paladio, pues sus tiocianatos son insolubles. Los metales cuyas sales son coloreadas, como níquel y cobalto, no deben estar en una proporción relativamente elevada. Puede haber hasta un 40 por ciento de cobre en la aleación sin que interfiera en la determinación de plata.

III, 33. Determinación de cloruros. Método de Volhard. — *Consideraciones generales.* La solución de cloruro se trata con una cantidad conocida, en exceso, de solución valorada de nitrato de plata, y el exceso de nitrato de plata se determina, por titulación, con solución valorada de tiocianato. La teoría de este método se da en la secc. *I, 41 B.* Como el cloruro de plata es más soluble que el tiocianato de plata, puede reaccionar según la ecuación:

$$AgCl + SCN^- \rightleftarrows AgSCN + Cl^-.$$

Es necesario que no ocurra tal reacción, separando el cloruro de plata, por ejemplo, por filtración. La filtración puede evitarse si se agrega un poco de nitrobenceno (1 ml por cada 0,05 g de cloruro); el cloruro de plata queda aislado al estar rodeado por una película de nitrobenceno. También, se puede evitar la filtración del cloruro de plata (A. J. Berry, 1948) mediante el empleo de tartrazina como indicador (secc. *III, 31*).

Como práctica de esta titulación, puede determinarse H Cl, en ácido clorhídrico concentrado.

Técnica. A. Determinación de H Cl en ácido clorhídrico concentrado. El ácido clorhídrico concentrado es 10-12 *N* ; la determinación se efectúa después de diluirlo. Se pasa a un matraz aforado de 1 litro, 10 ml del ácido clorhídrico concentrado, mediante una bureta *. Se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. Se pipetea 25 ml y se pasa a un frasco cónico; se agregan 5 ml de ácido nítrico 6 *N* y 30 ml de nitrato de plata 0,1 *N* o el volumen suficiente como para tener un exceso de 2-5 ml. Se agita para coagular el precipitado, se filtra por papel de filtro cuantitativo o por crisol filtrante con placa porosa, de porcelana o de vidrio, y se lava con ácido nítrico muy diluído. Se agrega al filtrado y lavados 1 ml de solución saturada de alumbre férrico, y se titula el exceso de nitrato de plata con tiocianato 0,1 *N*. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución diluída de ácido clorhídrico.

Se calcula el volumen del nitrato de plata 0,1 *N*, que ha reaccionado con el ácido clorhídrico, y a partir de este valor, el tanto por ciento de H Cl en la muestra analizada.

Técnica B. Se pipetea 25 ml de la solución diluída al centésimo y se pasa a un frasco cónico de 250 ml. Se agrega 5 ml de ácido nítrico 6 *N*, solución de nitrato de plata 0,1 *N* en un ligero exceso de 2-5 ml., (unos 30 ml) medidos al 0,02 ml con una bureta, 2-3 ml de nitrobenceno puro o p.a. y 1 ml del indicador alumbre férrico. Se agita fuertemente para coagular el precipitado. Se titula el exceso de nitrato de plata con tiocianato 0,1 *N*, hasta que aparezca una coloración permanente, pardo rojiza débil. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución diluída de ácido clorhídrico.

A partir del volumen de la solución de nitrato de plata agregado, del que se resta el volumen de solución de nitrato de plata equivalente al volumen de tiocianato, empleado en la titulación, se calcula el tanto por ciento de H Cl en la muestra.

$$1 \text{ ml de } Ag\,NO_3\,N \cong 0{,}03546 \text{ g de } Cl^- \cong 0{,}03647 \text{ g de } H\,Cl.$$

Técnica C. Se pipetea, 25 ml de la solución, diluída al centésimo, de ácido clorhídrico y se la pasa a un frasco cónico de 250 ml. Se agregan 5 ml de ácido nítrico 6 *N*, en un ligero exceso, mediante una bureta, 30-35 ml de nitrato de plata 0,1 *N* y 4 gotas del indicador tartrazina en solución acuosa al 0,5 por

* Cuando se debe medir volúmenes de soluciones concentradas o de líquidos, que difieran apreciablemente del agua, se puede cometer un error apreciable al emplear material volumétrico aforado: buretas y pipetas, pues, es diferente el volumen de líquido que queda mojando la superficie, con respecto al del agua destilada que se usa en la calibración. En tales casos se debe emplear material volumétrico a volumen contenido, por ejemplo, un matraz aforado de 10 ó 25 ml y luego pasar cuantitativamente la solución concentrada o líquido que se desea medir, lavando el matraz con agua destilada u otro líquido apropiado. *(N. del T.)*

ciento. La suspensión se agita durante un minuto, para asegurarse de que el indicador quede adsorbido por el precipitado, lo mejor posible. Se titula el exceso de nitrato de plata con tiocianato de amonio o de potasio, 0,1 *N*, agitando la suspensión circularmente, hasta que la coloración amarilla muy pálida de la solución sobrenadante (observando con el ojo al nivel del líquido) sea de un color amarillo limón, brillante. En el punto final, el indicador se separa del precipitado y colorea la solución sobrenadante. Se repite la titulación con otras dos porciones de la solución.

III, 34. Determinación de bromuros. Método de Volhard. — La solubilidad del bromuro de plata es menor que la del tiocianato de plata, de modo que no es necesario separar el bromuro de plata (compárese con la secc. anterior). La solución de bromuro se acidifica con ácido nítrico diluído, y se agrega una cantidad conocida, en exceso, de nitrato de plata 0,1 *N*; se agita fuertemente, y se determina el exceso de nitrato de plata con tiocianato de amonio, o de potasio 0,1 *N*, empleando como indicador alumbre férrico.

1 ml de $AgNO_3$ *N* $\cong$ 0,079 92 g de Br $\cong$ 0,080 93 g de H Br.

Como práctica, se puede determinar el tanto por ciento de H Br, en el ácido bromhídrico de punto de ebullición constante, o bien, de bromuro, en bromuro de potasio, de preferencia, de calidad p.a. (secc. *III, 23*).

III, 35. Determinación de yoduros. Método de Volhard. — En esta determinación, tampoco es necesario separar el halogenuro de plata, puesto que el yoduro de plata es mucho menos soluble que el tiocianato de plata. La solución de yoduro debe ser muy diluída, para disminuir los errores debidos a la adsorción. La solución diluída de yoduro (unos 300 ml) se acidifica con ácido nítrico diluído, se agrega muy lentamente nitrato de plata 0,1 *N*, midiendo el volumen con una bureta, mientras se agita enérgicamente, hasta que coagula el precipitado amarillo y la solución sobrenadante sea incolora. Entonces, ya hay nitrato de plata en exceso. Se agrega 1 ml de solución saturada de alumbre férrico y se titula el exceso de nitrato de plata con tiocianato de amonio, o de potasio 0,1 *N*.

1 ml de $AgNO_3$ *N* $\cong$ 1,1269 g de I^- $\cong$ 0,1279 g de H I.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de H I, en el ácido yodhídrico de punto de ebullición constante, o de yoduro, en yoduro de potasio, de preferencia el de calidad p.a. (secc. *III, 27*).

III, 36. Determinación de hiposulfitos *. — *Consideraciones generales.* El método se basa en la reducción de una solución de nitrato de plata amoniacal, por el hiposulfito, a plata metálica; la plata se disuelve en ácido nítrico y se titula con solución valorada de tiocianato, empleando alumbre férrico como indicador.

$$Na_2S_2O_4 + 2\,AgNO_3 + 2\,H_2O = 2\,Ag + 2\,H_2SO_3 + 2\,NaNO_3.$$

El método tiene la ventaja de que la muestra sólida, una vez pesada, se introduce directamente en el reactivo y se evita la rápida oxidación, por acción del oxígeno atmosférico.

Técnica. Contenido de hiposulfito en un "hydros" comercial. Se pesa, *por diferencia,* en un pesafiltro con tapa, al 0,1 mg aproximadamente, 0,4 g de "hydros" pulverizado (hiposulfito de sodio, comúnmente $Na_2S_2O_4 . H_2O$); se pasa a un vaso de precipitados seco y se agrega un exceso, por lo menos el doble del necesario, de solución de nitrato de plata amoniacal (preparada agregando, a una solución de nitrato de plata, solución diluída de hidróxido de amonio, en exceso respecto de lo que se requiere para redisolver el hidróxido de plata que se forma al principio). A medida que la sal, $Na_2S_2O_4 . H_2O$ se disuelve, se oxida y precipita plata metálica. No debe calentarse la solución. Cuando se ha disuelto totalmente la sal, se filtra el precipitado de plata por amianto, en un crisol de Gooch (o por crisol filtrante con placa porosa de vidrio o de porcelana) y se lava con solución diluída de hidróxido de amonio, que contenga una pequeña cantidad de nitrato de amonio, para evitar la peptización del metal, finamente dividido. Se pasa el crisol, con su contenido, al vaso en que se efectuó la precipitación, se disuelve el metal en ácido nítrico y se hierve la solución para eliminar los vapores nitrosos. La solución resultante se filtra por un crisol filtrante de vidrio, se diluye el filtrado, se agrega 1 ml de solución saturada de alumbre férrico y se titula con tiocianato 0,1 *N*.

Se calcula el tanto por ciento de $Na_2S_2O_4$ en la muestra de "hydros" analizada.

1 ml de NH_4SCN (ó KSCN) *N* = 0,087 06 g de $Na_2S_2O_4$.

III, 37. Determinación de cobalto. — *Consideraciones generales.* Este método se basa en la formación del compuesto

$[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ (secc. *I*, 62 K y IV, 33 C).

* Se los denomina también, hidrosulfitos y ditionitos.

**

$$S_2O_4^{--} + 2\,H_2O + Ag^{+} \longrightarrow 2\,SO_3^{--} + 4\,H^{+} + 2\,\varepsilon$$

$$S_2O_4^{--} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{--} + 4\,H^{+} + 2\,Ag$$

$$2 \times \quad Ag^{+} + \varepsilon \longrightarrow Ag$$

(*N. del T.*)

Se agrega un volumen conocido de solución de tiocianato de amonio, valorada, a la solución de sal cobaltosa, que contenga una pequeña cantidad de piridina; se filtra la sal compleja precipitada y, el exceso de tiocianato, se titula con solución valorada de nitrato de plata.

Técnica. La porción de muestra tomada para el análisis debe contener de 0,05-0,1 g de cobalto, como sal cobaltosa. Se la disuelve en 150 ml de agua, en un matraz aforado de 250 ml, se acidifica con ácido nítrico diluído (al tornasol), se agregan 3 ml de piridina pura y un volumen conocido de tiocianato de amonio 0,1 *N*, en exceso (1). Se precipita el cobalto como

$$[Co\ (C_5\ H_5\ N)_4]\ (SCN)_2,$$

que sedimenta y filtra fácilmente. Se lleva a volumen y se homogeneiza. Se filtra una porción de la solución por papel de filtro cuantitativo y se desechan los primeros ml de filtrado. Se pasa 50 ml de filtrado, a un vaso de precipitados o frasco cónico, se diluye a 100 ml, se agregan 1 ml de ácido nítrico concentrado, un volumen conocido de nitrato de plata, 0,1 *N*, en exceso, y 5 ml de indicador de sal férrica (2) y se titula, el exceso de nitrato de plata, con tiocianato de amonio 0,1 *N*, siguiendo la técnica ya conocida (secc. *III, 31*).

Se calcula el peso *p* del cobalto mediante le fórmula:

$$p = [\text{ml de } NH_4\,SCN\ N - 5\ (\text{ml de } Ag\,NO_3\,N)]\ 0{,}029\,47.$$

Notas. 1. Se valora el tiocianato de amonio 0,1 *N* con nitrato de plata valorado 0,1 *N*; el nitrato de plata puede valorarse, si fuere necesario, con cloruro de sodio p.a.

2. Se disuelve 5 g de alumbre férrico p.a. en una mezcla de 40 ml de agua y 10 ml de ácido nítrico 6 *N*.

III, 38. Determinación de níquel. — La técnica es similar a la dada en la secc. precedente, para la determinación de cobalto. El complejo tiene por fórmula $Ni[(C_5\,H_5\,N)_4]\ (SCN)_2$ (sección *IV, 32* C). El peso *p* del níquel, se calcula mediante la fórmula:

$$p = [\text{ml de } NH_4\,SCN\ N - 5\ (\text{ml de } Ag\,NO_3\,N)]\ 0{,}029\,35.$$

Nota. El método puede aplicarse, también, a la determinación de cobre (secc. *IV, 19* E), cadmio (secc. *IV, 18 D*) y cinc (secc. *IV, 34 D*).

III, 39. Determinación de fluoruro como clorofluoruro de plomo. *Consideraciones generales.* Este método se basa en la precipitación de clorofluoruro de plomo, Pb Cl F, que se puede pesar como tal o, más convenientemente, determinar el cloruro por el método de Volhard, a partir del cual se calcula el contenido

de fluoruro. Las ventajas del método son: el precipitado es cristalino, sedimenta y filtra fácilmente; el factor de transformación a flúor es pequeño; la titulación se efectúa a *p*H 3,6-5,6, de modo que aniones que requieren para precipitar un *p*H más elevado, como los fosfatos, sulfatos, cromatos y carbonatos, no interfieran. No debe haber aluminio, pues aun en muy pequeñas cantidades motiva resultados bajos; en forma similar actúan el boro ($>$ 0,05 g), amonio ($>$ 0,05 g), y sodio o potasio ($>$ 10 g). El hierro debe separarse; el cinc no interfiere. La presencia de sílice dificulta la filtración.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de fluoruro, en fluoruro de sodio.

Técnica. Se pesa, al mg, aproximadamente 1,5 g de fluoruro de sodio seco, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de la solución y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml *, se agregan 2 gotas del indicador azul de bromofenol y 3 ml de cloruro de sodio al 10 %; se diluye a 250 ml. Se agrega ácido nítrico diluído hasta que el color vire a amarillo y, entonces, solución diluída de hidróxido de sodio, hasta que el color vire a azul. Se agregan 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 g de nitrato de plomo p.a., y se calienta a bañomaría. Se agita suavemente hasta disolución del nitrato de plomo, e inmediatamente se agrega 5 g de acetato de sodio cristalizado y se agita fuertemente. Se digiere a bañomaría durante 30 minutos, agitando de vez en cuando; se deja estar hasta el día siguiente.

Mientras tanto, se prepara una solución de lavado de clorofluoruro de plomo de la manera siguiente: se agrega una solución de 10 g de nitrato de plomo en 200 ml de agua, a 100 ml de una solución que contenga 1 g de fluoruro de sodio y 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, se mezcla bien y se deja sedimentar el precipitado. Se decanta el líquido sobrenadante, se lava el precipitado, por decantación, con 5 porciones de 200 ml de agua. Finalmente se agrega 1 litro de agua al precipitado, se agita la mezcla, repetidas veces, durante una hora; se deja sedimentar y se filtra la solución (*solución de lavado*). Se pueden preparar nuevas porciones, tratando el *precipitado* con agua. La solubilidad del clorofluoruro de plomo en agua es de 0,325 g/l, a 25°C.

Se separa el precipitado de $PbClF$ obtenido en el análisis de la muestra, por decantación y filtración, empleando papel Whatman Nº 542 o Nº 42. Se pasa el precipitado al filtro, se lava una vez con agua fría, cuatro o cinco veces con solución

* Los detalles corresponden a un volumen de solución que contiene 0,01 - 0,1 g de fluoruro.

saturada de clorofluoruro de plomo, solución de lavado, y, finalmente, una vez más, con agua fría. Se pasa el papel con el precipitado al vaso en que se efectuó la precipitación, se agrega 100 ml de ácido nítrico al 5 por ciento, se agita para transformar el papel de filtro en pulpa, y se calienta a bañomaría hasta que el precipitado se disuelva (5 minutos). Se agrega un volumen conocido de nitrato de plata 0,1 *N*, en ligero exceso; se digiere a bañomaría durante 30 minutos más y se deja enfriar a temperatura ambiente, protegido de la luz. Se filtra el precipitado de cloruro de plata por un crisol filtrante de vidrio, se lava con una pequeña cantidad de agua fría y se titula el exceso de nitrato de plata, en el filtrado y lavados, con tiocianato 0,1 *N*. Mediante esta titulación por retorno, se conoce el volumen de solución valorada de nitrato de plata *N* equivalente al clofluoruro de plomo precipitado.

Se calcula el tanto por ciento de fluoruro en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de } Ag\,NO_3\,N \cong 0{,}019\,00 \text{ g de F.}$$

III, 40. Determinación de arsénico como arseniato de plata. *Consideraciones generales.* Los arseniatos en solución, se precipitan como arseniato de plata, $Ag_3\,As\,O_4$, con solución neutra de nitrato de plata; la solución en análisis debe ser neutra; si fuera débilmente ácida, se agrega un exceso de acetato de sodio para disminuir la acidez; si fuera fuertemente ácida, se neutraliza la mayor parte del ácido con solución de hidróxido de sodio. El arseniato de plata precipitado se separa por filtración, se disuelve en ácido nítrico diluído y la plata se titula con solución valorada de tiocianato. Por este método se puede determinar cantidades pequeñas de arsénico.

Los arsenitos deben oxidarse a arseniatos, por tratamiento con ácido nítrico. Pequeñas cantidades de antimonio y estaño no interfieren, pero no deben haber cromatos, fosfatos, molibdatos, tungstatos y vanadatos, que precipitan como sales de plata. Una cantidad excesiva de sales amoniacales, aumenta la solubilidad del arseniato de plata.

La técnica que se da a continuación es aplicable a todos los compuestos del arsénico.

Técnica. Se disgrega 0,5 g (o menos, de acuerdo con la cantidad de arsénico presente) de la muestra, finamente pulverizada, con 3-5 g de una mezcla de partes iguales de carbonato de sodio p.a. y nitrato de potasio p.a. La porción de muestra pesada, se mezcla con dos tercios de la mezcla fundente oxidante a emplear, y se cubre con el tercio restante. También, puede efectuarse la disgregación de la muestra, empleando 10-12 veces su peso de peróxido de sodio. El producto de la fusión, una vez

frío, se trata con agua caliente y se filtra. Se acidifica el filtrado, que contiene arseniato en solución, con ácido nítrico diluído, se hierve para eliminar el dióxido de carbono y se enfría. Se agrega solución de hidróxido de sodio hasta reacción alcalina a la fenolftaleína y, entonces, ácido acético hasta que desaparezca el color rojo. Se agrega solución de nitrato de plata en ligero exceso, se agita fuertemente y se deja sedimentar el precipitado, en la oscuridad. Se filtra el líquido sobrenadante por un crisol filtrante de vidrio, se lava el precipitado por decantación, con agua destilada fría, se pasa el precipitado al crisol filtrante y se lava hasta eliminación de nitrato de plata. Se desecha el filtrado y lavados; se lava bien el frasco cónico para filtración al vacío. Se disuelve el arseniato de plata en ácido nítrico diluído (aproximadamente *N*, que no disuelve el cloruro de plata), se lava con ácido nítrico muy diluído y el filtrado y los lavados se llevan a volumen en un matraz aforado de 250 ml y se homogeneiza. Se titula una porción alícuota conveniente con solución valorada de tiocianato de amonio o de potasio, empleando alumbre férrico como indicador (sección *III, 31*). Se calcula el tanto por ciento de arsénico en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de } NH_4SCN \text{ (ó } KSCN) \; N \cong 0{,}024\,97 \text{ g de As.}$$

III, 41. Determinación de cianuros. — *Consideraciones generales.* La teoría de la titulación de los cianuros con solución de nitrato de plata por el método de Liebig (1851) se ha dado en la sección *I, 40.* Todas las sales de plata, excepto el sulfuro, son fácilmente solubles en exceso de solución de cianuro alcalino; por eso, no interfieren el cloruro, bromuro y yoduro. La dificultad de obtener un punto final nítido se debe a que el cianuro de plata precipita, con frecuencia, en forma coagulada, difícil de redisolver y el punto final no es fácil de establecer con exactitud.

Hay dos métodos para salvar estas dificultades. En el primero *, se puede evitar la precipitación del argentocianuro de plata, en el punto final, agregando una solución de hidróxido de amonio, en la que es fácilmente soluble:

$$Ag[Ag(CN)_2] + 4\,NH_4OH = 2\,[Ag(NH_3)_2]CN^{**} + 4\,H_2O$$

Si se agrega una pequeña cantidad de yoduro de potasio, antes de comenzar la titulación, el yoduro de plata, que es escasamente soluble en agua, y que no se disuelve en solución de hidróxido de amonio, precipita en el punto final.

$$2\,[Ag(NH_3)_2]CN + 2\,KI + 4\,H_2O = 2\,AgI + 2\,KCN + 4\,NH_4.OH.$$

* Método de G. Dénigés, (1895), ver sección, I, 40, último párrafo. *(N. del T.)*
** O bien: $[Ag(NH_3)_2]^+ + [Ag(CN)_2]^-$

En el punto final, precipita yoduro de plata, pues no hay ya suficiente cianuro para que permanezca disuelto y además, porque, a diferencia del argentocianuro de plata, no es soluble en solución de hidróxido de amonio. La aparición del precipitado se percibe fácilmente si se mira sobre fondo negro.

En el segundo método, se emplea como indicador de adsorción la difenilcarbazida. Se llega al punto final, cuando el color rosado, vira a violeta pálido (casi incoloro, en el precipitado coloidal, en solución diluída aproximadamente 0,01 *N*), antes que sea visible una opalescencia. En soluciones 0,1 *N*, el viraje se observa en las partículas precipitadas de argentocianuro de plata.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de KCN, en una muestra de cianuro de potasio comercial.

Nota. El cianuro de potasio y los demás cianuros son tóxicos y deben extremarse precauciones al emplearlos.

Técnica A. Determinación de KCN *en cianuro de potasio comercial.* Se pesa, por diferencia de un pesafiltro con tapa de vidrio, al mg, aproximadamente 3,5 g de la muestra; se disuelve en agua y se lleva a 250 ml en un matraz aforado. Se homogeniza. Se pasa 25 ml de esta solución (*mediante bureta y no con pipeta)* a un frasco cónico de 250 ml; se agregan 75 ml de agua, 5-6 ml de solución de hidróxido de amonio 6 *N* y 2 ml de solución de yoduro de potasio al 10 %. Se coloca el frasco sobre una hoja de papel negro y se titula con nitrato de plata 0,1 *N*. Se agrega la solución de nitrato de plata, gota a gota, desde que el precipitado amarillo de yoduro de plata comience a redisolverse con cierta lentitud. Cuando 1 gota produce una turbidez permanente, se ha llegado al punto final. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de cianuro.

Se calcula el tanto por ciento de KCN en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de } AgNO_3 N \cong 0{,}052\,04 \text{ g de } CN^- \cong 0{,}130\,4 \text{ g de KCN.}$$

Técnica B. Se pasa 25 ml de la solución de cianuro, preparada como se indicó en Técnica A, *mediante bureta y no con pipeta,* a un frasco cónico de 250 ml, se agrega 2 ó 3 gotas de indicador difenilcarbazida y se titula con nitrato de plata 0,1 *N*, hasta color violeta permanente. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de cianuro.

Se calcula el tanto por ciento de KCN en la muestra analizada.

El *indicador difenilcarbazida* se prepara disolviendo 0,1 g de difenilcarbazida en 100 ml de alcohol.

III, 42. Determinación de níquel con cianuro de potasio. — *Consideraciones generales.* Este método se basa en que los iones níquel reaccionan con cianuro de potasio, en solución débilmente amoniacal, para formar el anión complejo, $[Ni(CN)_4]^{--}$, niquelocianuro:

$$[Ni(NH_3)_6]^{++} + 6\,H_2O \rightleftarrows Ni^{++} + 6\,NH_4.OH$$
$$Ni^{++} + 4\,CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{--}$$
$$[Ni(NH_3)_6]\,Cl_2 + 4\,KCN + 6\,H_2O =$$
$$= K_2\,[Ni(CN)_4] + 6\,NH_4.OH + 2\,KCl.$$

Si la solución amoniacal de níquel contiene una pequeña cantidad de yoduro de plata en suspensión y se agrega solución de cianuro de potasio, no desaparece la turbiedad, hasta que el níquel haya pasado a formar el complejo cianurado; entonces, un ligero exceso de cianuro motiva la desaparición de la turbiedad de la solución; el exceso se puede determinar agregando solución valorada de nitrato de plata, hasta que reaparezca la turbiedad.

$$Ag\,I + 2\,CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + I^-$$
$$Ag^+ + I^- = Ag\,I.$$

No debe haber cobre, cobalto y cinc, pues forman cianuros complejos; se evita la interferencia del cinc, agregando pirofosfato alcalino. El aluminio, manganeso y hierro se mantienen en solución agregando ácido cétrico, ácido tartárico, o pirofosfato de sodio.

La solución de cianuro de potasio se valora con nitrato de plata 0,1 *N*, como se describió en la secc. *III, 41*. Es evidente que:

$$Ag\,NO_3 \cong 2\,KCN \cong \frac{Ni}{2}$$

1 ml de $Ag\,NO_3\,N \cong 0{,}1304$ g de KCN $\cong 0{,}02935$ g de Ni.

Como práctica, puede efectuarse la determinación de níquel: *a)* en sulfato de níquel y amonio puro, y *b)* en un acero.

Técnica. Determinación de Ni en sulfato de níquel y amonio. Se disuelven 14 g de cianuro de potasio p.a. en agua destilada, se lleva a 1 litro en un matraz aforado, y se homogeniza. Se prepara una solución de 10 g de yoduro de potasio p.a. en 100 ml de agua. Se valora la solución de cianuro de potasio con nitrato de plata 0,1 *N* (secc. *III, 41*).

Se pesa, al mg, aproximadamente 5 g de sulfato de níquel y amonio puro, $Ni\,SO_4.(NH_4)_2\,SO_4.6\,H_2O$, se disuelve en agua que contenga una pequeña cantidad de ácido sulfúrico diluído y se lleva a 250 ml en un matraz aforado. Se homogeniza. Se pipetean 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agrega 125 ml de agua y solución de hidróxido de

amonio hasta que el líquido tenga un ligero olor a amoníaco y, entonces, se agrega 3 ml más. Si se formara un precipitado; se lo redisuelve agregando una pequeña cantidad de solución de cloruro de amonio. Se agregan 5 ml de solución de yoduro de potasio y un pequeño volumen conocido, por ejemplo 0,5-1 ml, de nitrato de plata 0,1 *N*. El yoduro de plata que se forma, motiva el enturbiamiento de la solución. Se titula con solución valorada de cianuro de potasio, hasta que desaparezca la turbiedad. Esto sucede cuando el cianuro de potasio agregado es equivalente al níquel contenido en la solución, más el volumen conocido (0,5-1 ml) de la solución de nitrato de plata que se había agregado. Se agrega nitrato de plata 0,1 *N*, mediante una bureta, gota a gota, hasta que reaparezca el enturbiamiento debido al yoduro de plata. Se determina así, el exceso de solución de cianuro de potasio, equivalente a la solución de nitrato de plata.

Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de níquel.

Se calcula el volumen de la solución valorada de cianuro de potasio que ha reaccionado con el níquel y, con este resultado, el tanto por ciento de níquel en la muestra analizada.

Técnica. Determinación de Ni en acero al níquel. El método más exacto para análisis de aceros, que contienen níquel, consiste en precipitar el níquel como níquel dimetilglioxima y determinar el níquel en el precipitado.

Se pesa, al mg, aproximadamente 1 g de la muestra de acero al níquel *, se pasa a un frasco cónico de 350 ml, se agrega 15 ml de ácido nítrico aproximadamente 8 *N* y se coloca un embudo en la boca del frasco, para evitar pérdidas. Cuando ha cesado la reacción violenta, se hierve suavemente hasta que todo el acero quede disuelto, agregando una pequeña cantidad de ácido clorhídrico concentrado, si fuere necesario. Se continúa la ebullición durante 5 minutos para eliminar los óxidos de nitrógeno. Se diluye a 200 ml, se agrega 8 g de ácido tartárico puro. Cuando todo el ácido tartárico se haya disuelto, se neutraliza con solución concentrada de hidróxido de amonio y se agrega 1 ml más. Si hubiere un residuo insoluble, se filtra, empleando papel de filtro cuantitativo y se lava con solución diluída de ácido nítrico, caliente. Se acidifica la solución con ácido clorhídrico, se calienta a 80°C y se agrega 20-25 ml de una solución alcohólica de dimetilglioxima al 1 por ciento. Se agrega solución de hidróxido de amonio hasta que la solución sea débilmente alcalina y se deja estar durante 30-60 minutos a baño-

* Se puede emplear acero al níquel Ridsdale Nº 22 a (una muestra analizada para estudiantes), o bien, al acero al níquel Nº 222 del Bureau of Analysed Samples (un British Chemical Standard).

maría. Se filtra el precipitado por un crisol de Gooch o por un crisol filtrante de vidrio Jena, y se lava a fondo el precipitado con agua caliente. Se disuelve el precipitado en 25 ml de ácido nítrico aproximadamente 6 *N*, se agrega 20 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 9 *N* y se hierve durante 20 minutos. Se agrega 6 g de ácido cítrico, y luego amoníaco hasta que la solución sea ligeramente amoniacal y, cuando está fría, se titula el níquel como ya se ha descripto.

Se calcula el tanto por ciento de níquel en la muestra de acero analizada.

Otro método que implica la precipitación del níquel con sulfato de diciandiamidina y la titulación del precipitado, empleando ácido clorhídrico 0,1 *N*, se da en la secc. *IV, 32 D*.

III, 43. Determinación de tiocianatos. Método mercurimétrico. *Consideraciones generales.* El método consiste en la titulación del tiocianato en solución de ácido nítrico diluído, con una solución valorada de nitrato mercúrico, empleando una pequeña cantidad de alumbre férrico, como indicador. Cuando el tiocianato ha reaccionado cuantitativamente, dando la sal mercúrica correspondiente, la solución se decolora, obteniéndose así un punto final muy nítido.

El método también puede aplicarse en el análisis de mezclas de tiocianato y cloruro, cuando el cloruro se encuentra en una cantidad relativamente pequeña (por ejemplo, un 5 % del tiocianato). La solución neutra del tiocianato y cloruro se trata con solución de nitrato de bismuto, en exceso. Se separa por filtración el precipitado de oxicloruro de bismuto; el filtrado se acidifica con ácido nítrico diluído y el tiocianato se determina en la forma que acaba de verse.

Técnica. Deben prepararse las soluciones siguientes:

Solución de nitrato mercúrico N. Se calientan bajo *campana de gases* 100,3 g de mercurio seco p.a. en un vaso de precipitados de 600 ml, con 250 ml de agua destilada, y se agrega ácido nítrico concentrado hasta que todo el mercurio se haya disuelto. La reacción con el ácido es bastante enérgica, especialmente en caliente, por lo que el ácido debe agregarse en pequeñas porciones *. Se hierve la solución para eliminar los vapores nitrosos, se enfría, se pasa a un matraz aforado de 1 litro, se lleva a volumen y se homogeniza. La solución 0,1 *N*, se prepara por dilución de la solución *N*. Puesto que el mercurio es puro y se

* En ciertas determinaciones mercurimétricas, como por ejemplo en la determinación de cloruro, empleando difenilcarbazida o difenilcarbazona, como indicador, no es conveniente que la solución valorada de nitrato mercúrico tenga ácido nítrico en exceso. *(N. del T.)*

puede pesar con la aproximación deseada, la solución no requiere ser valorada.

El sulfato mercúrico puede reemplazar el nitrato, pero no ofrece ventajas; no puede emplearse cloruro mercúrico, pues esta sal, en solución, se disocia escasamente.

Ácido nítrico diluído. Se agregan unos 150 ml de ácido nítrico concentrado a 400-500 ml de agua destilada, se hierve hasta eliminación de los vapores nitrosos y se diluye a 1000 ml.

Solución de alumbre férrico. Se disuelve 25 g de alumbre férrico, en agua, y se diluye a 500 ml.

Un volumen de la solución de la muestra, que contenga unos 0,2 g de tiocianato, se diluye a 150-200 ml con agua destilada y se le agregan 10 ml de ácido nítrico diluído y 2 ml de solución de alumbre férrico. Se titula con solución de nitrato mercúrico 0,1 N, agitando continuamente hasta que desaparezca el color rojo del tiocianato férrico y la solución quede incolora.

1 ml de $Hg(NO_3)_2$ 0,1 N = 0,005 809 g de SCN^- ≅ 0,009 718 g de KSCN.

Determinación de cloruro y de tiocianato, en una mezcla. Para este análisis se requiere una solución de nitrato de bismuto, que se prepara de la manera siguiente: se calientan 10 g de nitrato de bismuto puro y 50 ml de ácido acético glacial, p.a., en un vaso de precipitados de 200 ml, y se agrega 30 ml de agua destilada, gradualmente, agitando, hasta disolución total. Cuando la sal se ha disuelto, la solución se diluye a 500 ml con agua destilada. Se requiere 10 ml de esta solución para precipitar aproximadamente 0,01 g de cloruro, expresado en cloruro de sodio.

La solución neutra que contiene unos 0,2 g de tiocianato y 0,01 g de cloruro (Na Cl), se diluye a 150 ml, con agua destilada y se le agrega 10 ml de solución de nitrato de bismuto. Se agita la mezcla, se deja enfriar durante 10 - 15 minutos, se filtra por papel de filtro cuantitativo y se lava bien el precipitado. El filtrado no debe dar precipitado por adición de 2-3 ml de solución de nitrato de bismuto. Se acidifica el filtrado, con ácido nítrico diluído y, después de agregar 2 ml de solución de alumbre férrico, se titula con solución de nitrato mercúrico 0,1 N, como ya se ha visto. Puede determinarse el cloruro por el método de Volhard, disolviendo el cloruro básico de bismuto, sobre el papel de filtro, con ácido nítrico diluído.

III, 44. Determinación de bario y de sulfatos. — Las soluciones de bario, aciduladas con ácido clorhídrico, dan un precipitado rojo de "rodizonato" de bario, con una solución recién preparada de la sal sódica del ácido rodizónico (dihidroxidiquinoil):

```
       CO                              CO
      /  \                            /  \
    OC    C—ONa                     OC    C—O
    |     ||       + BaCl2  =       |     ||     >Ba + 2 NaCl.
    OC    C—ONa                      \   /      /
      \  /                           OC    C—O
       CO                              CO
```

La solubilidad del precipitado rojo, rodizonato de bario, es mucho mayor que la del sulfato de bario, de aquí que cuando se efectúa la adición de una solución de sulfato, a una solución de sal de bario, que tiene rodizonato, el bario estará cuantitativamente precipitado cuando el color rojo vire a incoloro (en solución débilmente ácida) o a amarillo (en solución neutra). Esto constituye la base de un método volumétrico para la titulación de bario.

Para obtener buenos resultados, se recomienda operar con soluciones concentradas (volumen hasta 10 ml, concentración 0,2-0,5 *N*).

La solución del indicador se prepara, cuando se la requiera, disolviendo 15 mg de "rodizonato" de sodio en 5 ml de agua. Se usan 10 gotas en cada titulación.

Técnica A. Determinación de bario. A la solución concentrada de sal de bario (5-10 ml), se le agregan 10 gotas del indicador y 1-2 ml de alcohol. Se titula, mientras se agita vigorosamente, con *a)* solución de sulfato de potasio 0,2 *N* (preparada por pesada directa del reactivo p.a., seco) hasta que el color vire nítidamente de rojo a amarillo, o *b)* con ácido sulfúrico 0,2 *N* hasta que el color vire de rojo a incoloro.

$$1 \text{ ml de } K_2SO_4\,N \cong 1 \text{ ml de } H_2SO_4\,N \cong 0{,}06868 \text{ g de } Ba^{++} \cong$$
$$\cong 0{,}09414 \text{ g de } BaCl_2.$$

Técnica B. Determinación de sulfato. No puede titularse directamente sulfato en solución ácida, con una solución de sal de bario, porque el ácido rodizónico no es estable y se descompone pronto. Se agrega un volumen conocido de solución valorada de cloruro de bario (0,2-0,5 *N*), en exceso, a la solución de sulfato, y el exceso de bario se titula como en el caso anterior (A). También, al efectuar esta determinación, las soluciones deben ser concentradas (0,2-0,5 *N*), y el volumen pequeño (10-25 ml).

Pueden obtenerse resultados satisfactorios de la manera siguiente: un volumen conocido (10-20 ml) de solución neutra de sulfato alcalino, se pasa a un frasco cónico con tapa de vidrio esmerilada; se agregan: 1 g de cloruro de amonio puro y un volumen conocido de cloruro de bario 0,2 *N* (preparada con sal p.a.) y 10 gotas de solución del indicador recién preparada. Se agita y se le agrega 3 gotas de ácido clorhídrico al 10 por

ciento. Se mejora el punto final, agregando un tercio del volumen de alcohol. Se titula la mezcla con sulfato de potasio 0,2 *N*, hasta que comience a decolorarse. Se continúa agregando, entonces, gota a gota, con agitación vigorosa, la solución valorada de sulfato alcalino, y se deja pasar, entre gota y gota, un corto tiempo, hasta que haya desaparecido totalmente el color rojo. La titulación se repite hasta obtener resultados concordantes. En esta titulación por retorno, se obtiene el volumen de la solución valorada de cloruro de bario equivalente al sulfato presente en la solución en análisis.

$$1 \text{ ml de } BaCl_2\ N \cong 0{,}048\,033 \text{ g de } SO_4^{--} \cong 0{,}087\,129 \text{ g de } K_2SO_4.$$

TITULACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

III, 45. *Consideraciones generales.* La teoría general de la oxidación-reducción se ha dado en el capítulo I, en particular en: secc. *I, 23*; pesos equivalentes; soluciones normales; secc. *I, 43-51*; teoría de las reacciones de oxidación-reducción (incluyendo titulaciones potenciométricas).

Con esta base no se presentarán dificultades en comprender las titulaciones de oxidación-reducción y cuando, a su vez, se tenga práctica en las titulaciones fundamentales simples, se estará en condiciones de aplicar los conocimientos teóricos y prácticos, a casos más complejos y a diversos problemas analíticos.

Las soluciones valoradas de los oxidantes más comunes, empleadas en la titulación de reductores son: permanganato de potasio, dicromato de potasio, sulfato cérico, sulfato mangánico, yodo, yodato de potasio, bromato de potasio y cloramina T. Las soluciones valoradas de los reductores más comúnmente empleadas en la titulación de oxidantes son: tiosulfato de sodio, óxido arsenioso, oxalato de sodio, ácido oxálico, sales ferrosas, sulfato o cloruro titanoso, sulfato o cloruro cromoso y sulfato o cloruro vanadoso. En las secciones siguientes, se dan el empleo y las aplicaciones, en el análisis cuantitativo de estas soluciones valoradas.

TITULACIONES DE OXIDACIÓN CON PERMANGANATO DE POTASIO. PERMANGANIMETRÍA.

III, 46. Consideraciones generales. — El permanganato de potasio es un poderoso oxidante y de gran valor, que fué empleado en el análisis volumétrico por F. Margeritte, en 1846, para la

titulación de hierro ferroso. En *solución ácida,* la reducción puede representarse por la ecuación siguiente:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O.$$

por lo que, el equivalente gramo del permanganato de potasio es un quinto del mol, * o sea 158,03/5 = 31,606.

Como ácido, el sulfúrico es el más apropiado, porque no reacciona con el permanganato en solución diluída. Con el ácido clorhídrico puede tener lugar la reacción siguiente: **

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

y, entonces, puede consumirse una cierta cantidad de permanganato en la formación de cloro. Esta reacción se produce particularmente cuando hay sales de hierro, a menos que se tomen precauciones especiales. Para que este peligro se reduzca al mínimo, la solución a titular debe ser débilmente ácida, diluída y la titulación se debe efectuar a baja temperatura, agregando la solución valorada de permanganato, lentamente, mientras se agita.

Sin embargo, hay titulaciones como las de óxido arsenioso, antimonio trivalente y peróxido de hidrógeno, que pueden efectuarse en presencia de ácido clorhídrico.

En el análisis de minerales de hierro, la disolución se efectúa, frecuentemente, con ácido clorhídrico concentrado; aplicando el *método de Zimmermann - Reinhardt,* el ion férrico se reduce con cloruro estannoso, en ligero exceso, y el exceso de este último, se elimina con solución de cloruro mercúrico, y se determina, entonces el hierro ferroso, en la solución resultante. Para efectuar la titulación debe agregarse, primero, unos 25 ml de *solución de Zimmermann y Reinhardt* (también, denominada *solución preventiva),* que se prepara disolviendo 50 g de sulfato de manganeso cristalizado, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ en 250 ml de agua, agregándole una mezcla, enfriada, de 100 ml de ácido sulfúrico concentrado y 300 ml de agua, y luego 100 ml de ácido fosfórico siruposo. El sulfato manganoso disminuye el potencial de oxidación del permanganato (secc. *I, 46, 47* y fig. *I, 49,* 2) por lo que resulta un oxidante más débil, y es mucho menor la acción oxidante del permanganato para los iones cloruro. El ion manganoso, actúa, además, como un catalizador positivo, aumentando la velocidad de reducción del ión permanganato, y como un catalizador negativo en la oxidación del ion cloruro. El ácido fos-

---

* Antes, se deducía el peso equivalente mediante la ecuación hipotética:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

De donde, el peso equivalente es un quinto del peso molecular, $KMnO_4/5$.

** 2 X : $MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O$
5 X : $2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\varepsilon$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightleftarrows 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Cl_2$$

(N. del T.)

fórico se combina con los iones férrico, amarillos, dando iones complejos incoloros, haciendo, así, más nítido, el punto final. Sin embargo, el objeto principal del ácido fosfórico es disminuir el potencial de oxidación del sistema férrico-ferroso (secc. *I, 46)* y de ese modo, aumentar el poder reductor del ion ferroso.

Para la titulación de soluciones incoloras o débilmente coloreadas, no se necesita el empleo de un indicador, puesto que, 0,1 ml de permanganato de potasio 0,01 *N*, imparte un color rosa pálido a 100 ml de agua. La intensidad del color, en soluciones diluídas, se puede realzar, por adición de un indicador de oxidación-reducción, como ser difenilamina, difenilbenzidina, difenilaminsulfonato de sodio, erioglaucina, sulfato triortofenantrolin ferroso o ácido *N*-fenilantranílico que se agrega cerca del punto final de la titulación; el empleo de estos indicadores, comúnmente no es necesario.

El permanganato de potasio, también, se emplea en soluciones *fuertemente* alcalinas. En este caso, se producen dos reacciones consecutivas parciales (I) la reacción relativamente rápida:

$$MnO_4^- + \varepsilon = MnO_4^{--}$$

y (II) la reacción relativamente lenta:

$$MnO_4^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon = MnO_2 + 4OH^-.$$

Regulando debidamente las condiciones experimentales es posible hacer que ocurra casi exclusivamente la reacción (I), en tal caso, el equivalente gramo es 1 mol. Se agrega a la solución de la sustancia a oxidar un exceso de permanganato de potasio 0,1 *M*, que es 1 - 2 *N* con respecto al hidróxido de sodio. Después de 10 - 20 minutos se titula, por retorno, el exceso de permanganato, ya sea en medio alcalino, con una solución valorada de formiato de sodio.*

$$2MnO_4^- + HCO_2^- + 3OH^- \rightleftarrows 2MnO_4^{--} + CO_3^{--} + 2H_2O$$

o en un medio ácido, con ácido oxálico. **

El permanganato de potasio no es una sustancia patrón; es difícil obtenerlo perfectamente puro y libre de dióxido de manganeso. Además, el agua destilada común puede contener sustancias reductoras (vestigios de materia orgánica, etc.), que reaccionan con el permanganato de potasio para dar dióxido de manganeso. La presencia de dióxido de manganeso es un inconveniente serio, porque cataliza la auto descomposición de la so-

* 2 X $\quad MnO_4^- + \varepsilon \rightleftarrows MnO_4^{--}$

$$HCO_2^- + 3OH^- \rightleftarrows CO_3^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$$

$$2MnO_4^- + HCO_2^- + 3OH^- \rightleftarrows 2MnO_4^{--} + CO_3^{--} + 2H_2O$$

(*N. del T.)*

** Para mayores detalles experimentales y las numerosas aplicaciones de este método se puede consultar a W. Bottger and R. E. Oesper, *Newer methods of volumetric Chemical analysis*, 1938, pág. 55 (D. Van Nostrand: Chapman and Hall).

lución de permanganato de potasio. Por estas razones, la solución valorada de permanganato no puede prepararse por pesada directa; por lo que, después de eliminar el dióxido de manganeso por filtración a través de lana de vidrio purificada o por crisoles de vidrio filtrante (porosidad Nº 4) debe valorársela con una sustancia patrón, como, por ejemplo, el oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$; óxido arsenioso, As_2O_3; hierro metálico; ferrocianuro de potasio anhidro, $K_4[Fe(CN)_6]$; sulfato ferroso amónico, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4\,6\,H_2O$; ácido oxálico, $H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$, o tetraoxalato de potasio $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$.

De estas sustancias, el oxalato de sodio es la que se considera de más valor, puesto que se la obtiene, fácilmente, pura y anhidra. El U. S. Bureau of Standards, suministra un producto de 99,95 por ciento de pureza garantida y el reactivo para análisis común tiene una pureza no menor de 99,9 por ciento. La técnica experimental antes empleada se debe a R. S. Mc. Bride (1912). A una solución de oxalato, acidificada con ácido sulfúrico diluído y calentada a 80 - 90° C, se le agregaba lentamente (10 - 15 ml por minuto), agitando, la solución de permanganato, hasta que se obtenía un color rosa pálido, permanente; la temperatura, cerca del punto final no debía ser inferior a 60° C. Posteriormente, R. M. Fowler y H. A. Bright (1935) han comprobado que, con la técnica de Mc Bride, los resultados pueden ser 0,1 - 0,45 por ciento más elevados; el resultado de la titulación depende de la acidez, de la temperatura, de la velocidad de adición de la solución de permanganato y de la agitación. Estos autores recomiendan agregar *más rápidamente*, el 90 - 95 por ciento de la solución de permanganato (unos 25 - 35 ml por minuto) a la solución de oxalato de sodio, en ácido sulfúrico 2 N, a 25 - 30° C y, entonces, calentar la solución a 55 - 60° C, y terminar la titulación, agregando, los 0,5 - 1 ml finales gota a gota. Con este método puede obtenerse un error menor que el 0,06 por ciento. Se dan los detalles experimentales en *Técnica B.* *

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2C_2O_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O\,.$$

En la técnica de H. A. Bright (1937) se emplea óxido arsenioso como patrón primario y yoduro de potasio o yodato de potasio, como catalizador de la reacción; es más conveniente en la práctica y puede llegar a ocupar el primer lugar como método seguro para la valoración de soluciones de permanganato. Así como el oxalato de sodio, el óxido arsenioso p. a. tiene una pu-

---

$$\begin{array}{lrcl} * \; 2\,X & MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon & \rightleftarrows & Mn^{++} + 4\,H_2O \\ 5\,X & C_2O_4^{--} & \rightleftarrows & 2\,CO_2 + 2\,\varepsilon \\ \hline & 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,C_2O_4^{--} & \rightleftarrows & 2\,Mn^{++} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O \end{array}$$

(N. del T.)

reza no menor de 99,8 por ciento, y el U. S. Bureau of Standars suministra un producto de 99,99 por ciento de pureza garantida *. Los resultados, empleando este método, concuerdan en 1 parte por 3000 con los obtenidos empleando oxalato de sodio, siguiendo la técnica de Fowler y Bright **. Se dan más detalles experimentales en *técnica A*.

$$5\,As_2O_3 + 4\,MnO_4^- + 12\,H^+ = 5\,As_2O_5 + 4\,Mn^{++} + 6\,H_2O$$

$$5\,As_2O_3 + 4\,KMnO_4 + 12\,HCl = 4\,MnCl_2 + 4\,KCl + 5\,As_2O_5 + 6H_2O.$$

En el comercio puede adquirirse alambre de hierro con 99,9 por ciento de pureza. El reactivo para análisis *** es un patrón conveniente en particular, si la solución de permanganato de potasio se ha de emplear en la determinación de hierro. Si el alambre presenta signos de herrumbre se frota con tela de esmeril fino y, después, con una tela limpia y seca, antes de emplearlo. La reacción que se produce es ****:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

También puede emplearse, para la valoración, ferrocianuro de potasio p.a., ya sea, el compuesto anhidro (preparado por deshidratación del producto p.a., a constancia de peso a 110° C), o bien, el trihidrato, los cristales hidratados del reactivo p.a., finamente pulverizados, se llevan a constancia de peso en un desecador cargado con solución saturada de bromuro de sodio. Se prefiere, generalmente, la sal anhidra. Es necesario que la solución de ferrocianuro sea diluída y que haya un gran exceso

---

* El óxido arsenioso para análisis de la Mallinckrodt Chemical Works, EE. UU., tiene una pureza de 99,95 por ciento.

**
$$2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$2\,MnO_4^- + 5\,As^{+} + 16\,H^{+} \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 5\,As^{5+} + 8\,H_2O$$

(N. del T.)

*** El autor ha encontrado que el "Iron Wire Analytical Reagent" que suministra Mallinckrodt Chemical Works, EE. UU., en tubos de vidrio cerrados, es muy satisfactorio. La pureza es 99,9 por ciento de Fe, y el tanto por ciento de impurezas figuran en el marbete. Si los tubos se vuelven a cerrar cuidadosamente con cera o parafina, después de cada apertura, y se toman las precauciones necesarias para evitar que se humedezca, el alambre de hierro conserva su brillo original durante largo tiempo.

**** La reacción de la disolución del hierro en ácido sulfúrico:

$$2 \times \quad H^+ + \varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,H_2$$
$$Fe\,\varepsilon \rightleftharpoons Fe^{++} + 2\,\varepsilon$$
$$2\,H^+ + Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + H_2$$

y la de la valoración:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad Fe^{++} - 1\,\varepsilon \rightleftharpoons Fe^{+++} + 1\,\varepsilon$$
$$MnO_4^- + 5\,Fe^{++} + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{++} + 5\,Fe^{+++} + 4\,H_2O$$

(N. del T.)

de ácido sulfúrico diluído para evitar la formación de un precipitado de $K_2 Mn [Fe(CN)_6]$ *

$$5 H_4 [Fe(CN)_6] + MnO_4^- + 3 H^+ = 5 H_3 [Fe(CN)_6] + Mn^{++} + 4 H_2O.$$

Se obtienen excelentes resultados por titulación potenciométrica, en ácido sulfúrico 2 *N* (cap. VI).

El empleo del ácido oxálico cristalizado, tetraoxalato de potasio y sulfato ferroso amónico (sal de Mohr), para la valoración, no es recomendable en trabajos que requieran precisión, sin embargo, se los pueden utilizar en las prácticas de estudiantes, en las que no se exige una gran exactitud. Todas estas sustancias son hidratadas y si no se toman las precauciones debidas para el secado y su conservación, no se tiene seguridad del contenido de agua. Además, para el caso del tetraoxalato de potasio y la sal de Mohr, es difícil que las sales posean exactamente la composición debida que corresponde a la fórmula. Las sustancias de calidad p.a. tienen las purezas siguientes: ** $H_2C_2O_4 . 2 H_2O \geqq 99{,}8$ por ciento; $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2 H_2O \geqq 99{,}9$ por ciento, y $FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$, 99,0 - 100, 5 por ciento.

Además de las objeciones ya mencionadas, es evidente, que el sulfato ferroso amónico p.a., no puede emplearse directamente para valoraciones, aun en operaciones que requieren una moderada exactitud. Para purificarlo, se lo debe disolver en agua caliente y enfriar rápidamente la solución, para asegurar la formación de cristales pequeños; se filtra por succión, se lava con un pequeño volumen de agua destilada, se comprimen los cristales varias veces entre hojas de papel de filtro y se los deja en una corriente de aire para terminar el secado. El producto se considera seco cuando los cristales pequeños no se adhieren entre sí ni al papel; se conservan, en un frasco bien tapado.

III, 47. Preparación de permanganato de potasio 0,1 *N*. — Se pesa 3,2 - 3,5 g de permanganato de potasio p.a. sobre un vidrio de reloj, se pasa a un vaso de precipitados de 1500 ml, se agrega 1 litro de agua, se cubre el vaso con un vidrio de reloj (o un vidrio de reloj para evaporaciones rápidas Fisher *speedy vap)*, se calienta la solución a ebullición, se hierve suavemente durante 15 - 30 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra mediante un embudo provisto de un tapón de lana de vidrio, purificado, o por un crisol de Gooch, con manto de

---

*

$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 \varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4 H_2O$$
$$5 \times \quad [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-} + \varepsilon$$
$$MnO_4^- + 5 [Fe(CN)_6]^{3-} + 8 H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

(N. del T.)

** Valores tomados de *Anclar Standards for Laboratory Chemicals*, 4ª Edición, 1949, publicación conjunta de Hopkin and Willians, Ltd., Londres y British Drug Houses, Ltd. Londres.

amianto, purificado, o bien, simplemente, por un crisol filtrante de porcelana porosa, o un crisol o embudo filtrante de vidrio poroso. Se recoge el filtrado en un recipiente, que se ha lavado con mezcla sulfocrómica, y luego, repetidas veces, con agua destilada. La solución filtrada debe conservarse en frasco limpio, con tapa esmerilada, y mantenerla en la oscuridad o en luz difusa, o bien, se conserva en frasco de vidrio de color caramelo oscuro.

III, 48. Valoración de soluciones de permanganato. — *Técnica A.* — Con óxido arsenioso. * Se seca una pequeña cantidad, 1 g, de óxido arsenioso p.a., a 105-110° C durante 1 - 2 horas, y se deja enfriar en un desecador. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,25 g, del óxido seco y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml. Se agrega 10 ml de una solución de hidróxido de sodio, preparada con 20 g de hidróxido de sodio y 100 ml de agua, se deja estar durante 8 - 10 minutos, agitando de vez en cuando. Una vez disuelto, se agregan 100 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico puro, concentrado, y una gota de yoduro o yodato de potasio 0,0025 *M* (2). Se titula con la solución de permanganato, mediante una bureta, hasta obtener un color rosa pálido, que persista durante 30 segundos. El último 1 - 1,5 ml se agrega, gota a gota, esperando que cada gota se decolore antes de agregar la siguiente. En trabajos de precisión, se determinan, mediante un ensayo en blanco, el volumen necesario de solución de permanganato para obtener la coloración rosada, en el punto final. El ensayo en blanco se efectúa agregando solución de permanganato a una solución que contenga las mismas cantidades de álcali, ácido y catalizador, empleados en la determinación; no debe ser mayor que 0,03 ml **. Se repite la determinación con otras dos porciones similares de óxido arsenioso. Se calcula la normalidad de la solución de permanganato de potasio. Las determinaciones por duplicado de la normalidad deben concordar en 0,1 por ciento.

Notas. 1. Para *principiantes,* es suficiente pesar, al mg, aproximadamente 1,25 g de óxido arsenioso p.a., disolverlo en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio al 20 por ciento, llevar a 250 ml en un matraz aforado y homogenizar. Se toma 25 ml de esta solución, mediante una bureta y *no* con pipeta *(la solución es tóxica)*, se pasa a un frasco cónico de 250 - 350 ml y se agregan 100 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico

* H. A. Bright, 1937.

** El punto final también puede determinarse empleando como indicador sulfato triortofenantrolina ferrosa. Cuando se está cerca del punto final, se agregan una gota del indicador (Secc. *III, 63*) y solución de permanganato, gota a gota, hasta que el color rosado del indicador vire a un azul muy pálido. El blanco del indicador es aproximadamente 0,02 ml.

puro, concentrado, 1 gota de solución de yoduro de potasio y se titula con la solución de permanganato, hasta obtener una coloración rosada, permanente, como ya se indicó. Se repite la determinación con otras dos porciones de 25 ml de la solución. Las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

2. Yoduro de potasio 0,0025 $M \cong$ 0,41 g de K I por litro.

Yodato de potasio 0,0025 $M \cong$ 0,54 g de KIO_3 por litro.

Cálculo. — De la ecuación dada en la secc. *III, 46* y también de la ecuación:

$$As_2O_3 + 2O = As_2O_5$$

es evidente que el equivalente gramo del óxido arsenioso es un cuarto de mol, 197,82/4, o sea, 49,46 g *. Un ml de solución normal contiene 1 miliequivalente gramo, o sea, 0,049 46 g de As_2O_3. Si el peso de óxido arsenioso se divide por el número de ml de solución de permanganato de potasio empleado en la titulación, al que es equivalente, se tiene el peso del patrón primario equivalente a 1 ml de la solución de permanganato. Si este último valor se divide por el miliequivalente del óxido arsenioso, se obtiene la normalidad de la solución de permanganato. (Como ejemplo de un cálculo real, ver *carbonato de sodio,* secc. *III, 4 A).*

En el método descripto en *Nota 1,* la normalidad de la solución del óxido arsenioso se calcula a partir del peso de óxido arsenioso usado; 1 litro de una solución *N* contiene 49,46 g de As_2O_3. La normalidad de la solución de permanganato se calcula, entonces, mediante:

$$V_A \times n_A = V_B \times n_B$$

(ver secc. *III, 4 A*).

Técnica B. — *Con oxalato de sodio* **. — Se seca, en un pesafiltros, una pequeña cantidad, aproximadamente 1 g de oxalato de sodio a 105 - 110° C, durante 2 horas y se lo deja enfriar en un desecador. Se pesa por diferencia, al 0,1 mg, del pesafiltros, aproximadamente 0,3 g de oxalato de sodio secado; se pasa a un vaso de precipitados de 600 ml, y se agregan 240 ml de agua y 12,5 ml de ácido sulfúrico concentrado (¡cuidado!) ***. Se

---

* Disolución en solución alcalina:

$$As_2O_3 + 6\,OH^- \rightleftarrows 2\,AsO_3^{---} + 3\,H_2O$$

Acidificación:

$$AsO_3^{---} + 6\,H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 3\,H_2O$$

Oxidación:

$$As^{+++} \rightleftarrows As^{5+} + 2\,\varepsilon$$

Resulta evidente que, el equivalente gramo del As_2O_3, en la reacción de oxidación es un cuarto de mol. *(N. del T.)*

** R. M. Fowler y H. A. Bright, 1935.

*** O bien, 250 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 2 *N*, preparado agregando, con cuidado, 50 ml de ácido sulfúrico concentrado a 950 ml de agua.

enfría a 25 - 30° C y se agita hasta disolución del oxalato (1). Se agrega el 90 - 95 por ciento de la capacidad requerida de solución de permanganato, mediante bureta, a una velocidad de 25 - 35 ml por minuto, mientras se agita lentamente (2). Se calienta a 55 - 60° C (se puede usar el termómetro como agitador) y se termina la titulación agregando solución de permanganato hasta que el color rosa pálido persista durante 30 segundos. Se agrega la última porción de 0,5 - 1 ml, gota a gota, esperando que cada gota se decolore antes de agregar la siguiente. Para trabajos de precisión, debe determinarse el volumen de solución de permanganato necesario para impartir coloración rosada a la solución. Este ensayo en blanco se efectúa agregando solución de permanganato a un volumen igual de ácido sulfúrico diluído, calentado a 55 - 60°C, hasta obtener la misma coloración rosada. (Este volumen, comúnmente, es 0,03 - 0,05 ml). Se repite la determinación con otras dos cantidades similares de oxalato de sodio. Se calcula la normalidad de la solución de permanganato de potasio. Las determinaciones por duplicado de la normalidad deben concordar en 0,1 - 0,2 por ciento.

Notas. 1. Para *principiantes*, es suficiente pesar, al mg, aproximadamente, 1,7 g de oxalato de sodio p.a., pasar a un matraz aforado de 250 ml, disolver en agua, llevar a volumen y homogenizar. Se toma 25 ml de esta solución para la titulación y se agrega 150 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 2*N*. Se efectúa la titulación, rápidamente, a temperatura ambiente, hasta obtener el color rosado en la solución y se la deja estar hasta que se decolore. Se calienta la solución a 50-60°C, y se continúa la titulación hasta coloración rosa pálido permanente. Debe recordarse que las soluciones de oxalato atacan al vidrio; la solución se conserva sólo durante algunos días.

2. Un valor aproximado del volumen de solución de permanganato requerido, puede calcularse a partir del peso del oxalato de sodio empleado. En la primera titulación se agrega un 75 por ciento de este volumen y luego se continúa la titulación a 55-60°C. En las titulaciones siguientes se agrega un 90-95 por ciento del volumen de la solución de permanganato, a temperatura ambiente y después se calienta para terminar la titulación.

Cálculo. — Es similar al que se describió en la *Técnica A.* El equivalente gramo del oxalato de sodio es ½ mol, o sea, 67,01 g.*

$$1 \text{ ml de } Na_2C_2O_4\,N \cong 0{,}067\,01 \text{ g de } Na_2C_2O_4.$$

Técnica C. — *Con hierro metálico.* — Se emplea alambre de hierro p.a. de 99,9 por ciento de pureza (ver nota en secc. *III*,

* $C_2O_4^{--} \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,\varepsilon$ (*N. del T.*)

46). Un frasco cónico de 350 ml se tapa con tapón de goma que ajuste bien, provisto de un tubo de desprendimiento doblado y se mantiene, el frasco, con agarraderas y soporte, en posición inclinada, de modo que el tubo doblado quede sumergido en una solución saturada de bicarbonato de sodio, o en una de bicarbonato de potasio, al 20 por ciento (preparada con reactivos p.a.) contenida en un vaso pequeño de precipitados (fig. 80). Se pone, en el frasco, 100 ml de ácido sulfúrico 3 N (92 ml de agua y 8 ml de ácido sulfúrico concentrado) y se agrega, en dos porciones, 0,5 - 1 g de bicarbonato de sodio p.a. el dióxido de carbono producido expulsa el aire. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,15 g de alambre de hierro, se lo coloca rápidamente en el frasco, se vuelve a poner el tapón con el tubo doblado, y se calienta suavemente, hasta la disolución total del hierro. Se enfría el frasco bajo una corriente de agua fría * y, entonces, se agrega, con cuidado, mediante una bureta, agitando la solución de permanganato, hasta obtener una coloración rosa pálida, permanente. La adición de unos 5 ml de ácido fosfórico puro, siruposo, facilita establecer el punto final. Se repite la determinación con otras dos porciones de alambre de hierro. La reacción es:

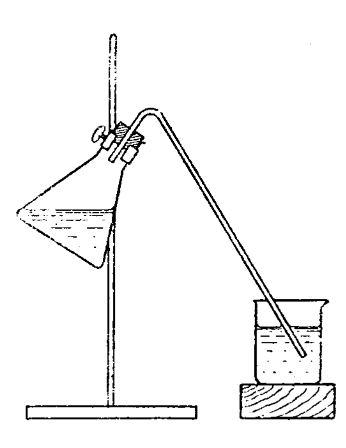


FIG. 80.

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Cálculo. — El peso del alambre de hierro empleado, multiplicado por 0,999, da el peso del hierro puro, usado en la titulación.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \cong 0{,}05584 \text{ g de Fe}^{**}$$

Técnica D. — Con ferrocianuro de potasio anhidro. — Se prepara ferrocianuro de potasio anhidro, secando a 110° C, la sal cristalizada p.a. pulverizada, hasta constancia de peso, dejándola enfriar en desecador cargado con óxido de calcio (cal viva triturada).

* A medida que el frasco se enfría, la solución de bicarbonato es absorbida y se desprende dióxido de carbono. En esta forma, la presión en el interior del frasco, se equilibra con la presión atmosférica sin que penetre aire.

** $$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$

Equivalente gramo = átomo gramo

(N. del T.)

La reacción, en solución diluída, en ácido sulfúrico aproximadamente 2 *N* es:

$$5\,[Fe(CN)_6]^{4+} + MnO_4^- + 8\,H^+ = 5\,[Fe(CN)_6]^{---} + Mn^{++} + 4\,H_2O$$

Se prepara una solución de ferrocianuro de potasio 0,1 *N*, disolviendo en agua destilada, previamente hervida 9,209 g de la sal anhidra, y llevando en un matraz aforado con la misma agua a 250 ml. El equivalente gramo es 1 mil: 368,34 g *. Se pipetea 25 ml de la solución; se pasa, a frasco cónico de 250 ml y se agregan 100 ml de agua destilada previamente hervida, 20 ml de ácido sulfúrico 8 *N* y, como indicador, 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico. Se titula con la solución de permanganato de potasio, hasta obtener un cambio nítido de color. Se efectúan dos o tres titulaciones, que no deben diferir en más de 0,05 ml.

También se pueden pesar, al 0,1 mg, porciones de 0,4 g de ferrocianuro de potasio anhidro, pasar a frascos cónicos de 350 ml, disolver en agua destilada previamente hervida, y titular, como se detalló en el parágrafo anterior.

Se calcula la normalidad de la solución de permanganato de potasio.

Técnica E. — Con sulfato ferroso amónico. — Se pesa, al mg, aproximadamente, 9,8 g de la sal p.a., de preferencia recristalizada, como se detalló en la secc. *III, 46*. Se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se agregan 200 ml de agua y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (ó 200 ml de ácido sulfúrico *N)*. Se agita hasta que la sal se haya disuelto, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeniza. Se toma 25 ml de la solución, con una pipeta, se agrega 25 ml de ácido sulfúrico *N* y se titula con solución de permanganato hasta obtener un color rosado permanente. En este caso, también, la adición de unos cuantos ml de ácido fosfórico siruposo, mejora el cambio de color, en el punto final. Se efectúan dos o tres titulaciones, que no deben diferir en más de 0,1 ml.

Cálculo. — El equivalente gramo de sulfato ferroso amónico, en esta reacción, es un mol, o sea, 392,13 g ($2\,FeO + O = Fe_2O_3$) **.

Se calcula la normalidad de la solución de permanganato de potasio mediante:

$$V_A \times n_A = V_B \times n_B$$

(ver secc. *I, 24*).

Técnica F. — Con ácido oxálico o tertaoxalato de potasio. — Se pesa, al mg, aproximadamente 1,6 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ p.a.,

---

* $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{---} + \varepsilon$ *(N. del T.)*

** $Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$ *(N. del T.)*

o aproximadamente 1,6 g de $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2\ H_2O$ p.a., se disuelve en agua, se lleva a 250 ml en un matraz aforado y se homogeneiza. Se toma 25 ml, con una pipeta, se agrega 150 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 2 *N* y se titula con la solución de permanganato, como se detalló en la *técnica B* (oxalato de sodio). Se efectúan dos o tres titulaciones que deben concordar en 0,1 ml.

Cálculo. — La ecuación parcial para ambas reacciones es:

$$C_2O_4^{--} = 2\ CO_2 + 2\ \varepsilon$$

entonces, el equivalente gramo de $H_2C_2O_4 . 2\ H_2O$ es 0,5 mol, o sea, 63,03 g, y el del $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2\ H_2O$ es 0,25 mol, o sea 63,55 g. Se calcula la normalidad de la solución de permanganato de potasio como en los otros casos.

III, 49. Estabilidad de las soluciones de permanganato de potasio. — Una solución pura de permanganato, si se halla libre de polvo, materia orgánica, precipitado de dióxido de manganeso y vapores reductores, se conserva sin alteración durante largo tiempo. Sin embargo, para trabajos de alta precisión, se recomienda, valorar con frecuencia la solución de permanganato, de preferencia, con óxido arsenioso. Para diluir las soluciones ya filtradas de permanganato, debe emplearse agua redestilada sobre permanganato, en medio alcalino, agua de conductividad (secc. *II, 10 C*). La adición de 10 g de hidróxido de potasio, por litro, aumenta la estabilidad de la solución de permanganato.

Debe recordarse que, debido a la descomposición que sufre la solución de permanganato por acción de cualquier clase de materia orgánica, no se debe filtrar por papel de filtro ni se debe usar bureta con tubo de goma y pinza. La filtración se efectúa a través de lana de vidrio, amianto o empleando un embudo filtrante de vidrio.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE PERMANGANATO DE POTASIO

III, 50. Determinación de hierro ferroso. — Ya se han dado los detalles experimentales, en *técnica C* y *E* de la secc. *III, 48*. La solución en análisis se acidifica con ácido sulfúrico diluído; si hay cloruro, se obtienen resultados altos, porque la reacción entre el hierro ferroso y el permanganato induce la oxidación del ion cloruro a cloro (o a ion hipoclorito). Se elimina la interferencia del ion cloruro, por adición de una sal manganosa, de preferencia, con la solución de *Zimmermann-Reinhart o so-*

lución preventiva (secc. *III, 46*), y efectuando la titulación lentamente.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento, de hierro ferroso, en el sulfato ferroso cristalizado, $Fe\,SO_4 . 7\,H_2O$. Se pesa, al mg aproximadamente 7 g de cristales de sulfato ferroso, se disuelve en 200 ml de ácido sulfúrico *N* (195 ml de agua y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado), en un matraz aforado de 250 ml, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. Se toma 25 ml de la solución, mediante pipeta y se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agrega 25 ml de ácido sulfúrico *N* y se titula con solución de permanganato de potasio 0,1 *N*, hasta obtener coloración rosa pálida, permanente. Se repite con otras dos porciones de 25 ml de la solución de sulfato ferroso. Las titulaciones efectuadas deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula el tanto por ciento de hierro ferroso en la muestra analizada.

$$2\,KMnO_4 + 10\,Fe\,SO_4 + 8\,H_2\,SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\,N \cong 0{,}058\,84 \text{ g de Fe}^{*}.$$

III, 51. Reducción del hierro férrico a ferroso. — El hierro se encuentra frecuentemente en minerales y otros materiales al estado férrico, o como una mezcla de ferroso y férrico. Para la determinación volumétrica, el hierro férrico debe reducirse, cuantitativamente, a ferroso. Se puede efectuar la reducción por los métodos siguientes, dados en orden decreciente de importancia y aplicación, empleando como reductor: *A)* cloruro estannoso; *B)* cinc amalgamado, de preferencia, en el reductor de Jones, o bien, el reductor de cadmio (secc. *II, 39 B*); *C)* sales titanosas; *D)* ácido sulfuroso; *E)* sulfuro de hidrógeno, y *F)* cinc o magnesio y ácido sulfúrico diluído. Los métodos que más se emplean son el *A* y el *B*. El método *C* se describe en la secc. *III, 86*. El método *F* ha sido casi desplazado por el *B*.

A. Reducción con solución de cloruro estannoso. — Muchos minerales de hierro se disuelven con ácido clorhídrico concentrado y el reductor que se emplea frecuentemente es el cloruro estannoso **:

$$2\,Hg\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Hg_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_4.$$

La solución de hierro, caliente (70 - 90° C), obtenida por disolución de aproximadamente 0,3 g de mineral de hierro, de un

---

* $$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$
el equivalente gramo es un átomo gramo (*N. del T.*)

** $$2 \times Fe^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons Fe^{++}$$
$$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,\varepsilon$$
$$Fe^{+++} + 2\,Sn^{++} \rightleftharpoons 2\,Fe^{++} + Sn^{4+}$$
(*N. del T.*)

volumen de 25 - 30 ml * y, una concentración de ácido clorhídrico, 5 - 6 *N*, se reduce agregando, gota a gota, solución concentrada de cloruro estannoso, empleando un embudo de separación o una bureta, agitando, hasta que el color amarillo de la solución *casi* haya desaparecido. La reducción se termina con solución de cloruro estannoso diluída con 2 volúmenes de ácido clorhídrico diluído; la solución diluída de cloruro estannoso se agrega, gota a gota, agitando después de cada agregado, hasta que la solución en análisis tenga un color verde pálido, libre de tinte amarillo y, entonces se agrega 2 - 3 gotas más; se enfría rápidamente, debajo de la canilla, y se elimina el pequeño exceso de cloruro estannoso, agregando rápidamente, mientras se agita, 10 ml de solución saturada (5 %) de cloruro mercúrico. Debe producirse, tan sólo, un débil enturbiamiento, blanco sedoso, debido al cloruro mercurioso precipitado **.

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4\,.$$

El oxidante, permanganato, prácticamente no reacciona, durante la titulación, con la pequeña cantidad de cloruro mercurioso en suspensión. Si se forma un precipitado abundante, o si se llega a obtener un precipitado gris o negro, debido a la reducción a mercurio, es porque se ha agregado un exceso demasiado grande de cloruro estannoso; en tal caso, los resultados son erróneos y debe repetirse la reducción. El mercurio finamente dividido es oxidado por el permanganato de potasio, y también por el dicromato de potasio.

Después de la adición de la solución de cloruro mercúrico, se deja estar durante 5 minutos y se pasa cuantitativamente *** a un vaso de precipitados de 600 ml o a una cápsula grande, de porcelana, usando en esta operación unos 400 ml de agua. Se agrega 25 ml de la solución de Zimmermann-Reinhardt, solución preventiva, y se titula lentamente, agitando, con permanganato de potasio 0,1 *N*. El punto final no es el color rosado, permanente, que se obtiene en ausencia de cloruro; sino la primera coloración rosada que se ve en toda la solución; esta coloración desaparece después de 15 segundos. La decoloración se debe a la reacción entre la solución de permanganato y el cloruro mercu-

---

* Si el volumen fuera mayor se lo reduce, por evaporación cuidadosa.

**

$$\begin{aligned} 2\,Hg^{++} + 2\,Cl^- + 2\,\varepsilon &\rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \\ Sn^{++} &\rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,\varepsilon \\ \hline 2\,Hg^{++} + 2\,Cl^- + Sn^{++} &\rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} \end{aligned}$$

Ver además Química Analítica Cualitativa, A. I. Vogel, secc. III, 6, 22.

(N. del T.)

*** En la práctica, se acostumbra a efectuar toda la determinación empleando un mismo recipiente, vaso de precipitados o frasco de Erlenmeyer. *(N. del T.)*

rioso y, también, a la reacción siguiente, que es, sin embargo, muy lenta en solución ácida, en frío *:

$$2\,KMnO_4 + 3\,Mn\,SO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Debe efectuarse un ensayo en blanco, con los reactivos, y hacer las debidas correcciones, si fuera necesario.

La solución concentrada de cloruro estannoso se prepara disolviendo 12 g de estaño puro ó 30 g de cloruro estannoso cristalizado, $Sn\,Cl_2 . 2\,H_2O$ p.a. en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, y diluyendo a 200 ml con agua.

La preparación de la solución de Zimmermann-Reinhardt o solución preventiva, figura en la secc. *III, 46*.

B. Reducción con cinc amalgamado.—Reductor de Jones. — El cinc amalgamado es un reductor excelente para hierro férrico:

$$2\,Fe^{+++} + Zn = 2\,Fe^{++} + Zn^{++}$$

Se puede adquirir metal de elevada pureza; el cinc granulado p.a. contiene menos de 0,002 g por ciento de hierro. El cinc reacciona lentamente con los ácidos, pero tratándolo con una solución diluida de sal mercúrica, se cubre con una capa fina de mercurio, se amalgama y entonces, reacciona muy fácilmente. La reducción con cinc amalgamado se efectúa, comúnmente, en el "*reductor*" de C. Jones (1888-89)**. Es una columna de cinc amalgamado, contenido en un tubo de vidrio largo, provisto de una llave por la que se descarga la solución reducida. Presenta una gran superficie y es mucho más eficiente que los trozos de cinc colocados en la solución.

Una forma conveniente del reductor de Jones, con las dimensiones aproximadas, se muestra en la fig. 81. La columna de cinc está mantenida por una placa perforada de por-

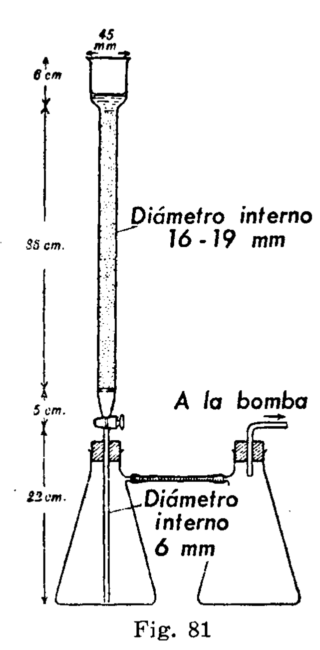


Fig. 81

---

* 2 X $\quad MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,\varepsilon \rightleftharpoons MnO_2 + 2\,H_2O$

3 X $\quad Mn^{++} + 2\,H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\varepsilon$

$$2\,Mn\,O_4^- + 8\,H^+ + 3 . Mn^{++} + 6\,H_2O \rightleftharpoons 5\,Mn\,O_2 + 4\,H_2O + 12\,H^+$$

Simplificando:

$$2\,Mn\,O_4^- + 3\,Mn^{++} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 5\,Mn\,O_2 + 4\,H^+$$

(*N. del T.*)

** El uso de espirales de cinc amalgamado se describe en la secc. *II, 35 D*.

celana, cubierta con amianto purificado, o con lana de vidrio. El tubo que continúa por debajo de la llave, pasa a través de un tapón de goma, que ajusta bien, a un frasco cónico de 750 ml, para filtraciones al vacío. Es conveniente conectarlo a otro frasco similar, en serie con una trompa de agua, de modo que si se produce un retroceso de agua, no malogre la determinación. El cinc amalgamado se prepara de la manera siguiente: se pone 30 g de cinc granulado p.a. (limaduras de cinc, o cinc puro granulado de 20 - 30 mallas), en un vaso de precipitados, se cubre con una solución de cloruro mercúrico al 2 por ciento; se agita durante 5 - 10 minutos, se separa la solución, por decantación, y se lava, por decantación, tres veces con agua. El cinc amalgamado resultante debe tener un lustre brillante parecido al de la plata. Se pone en el tubo la placa de porcelana en posición correcta, se la cubre con amianto purificado o lana de vidrio y se agrega el cinc amalgamado, que debe llegar hasta el comienzo de la parte ensachada del tubo. Se lava el cinc con agua destilada (500 ml) empleando una succión suave. Si el reductor no debe usarse inmediatamente se lo deja lleno de agua para evitar la formación de sales básicas, debido a la oxidación atmosférica, que perjudica la superficie reductora.

Para usar el reductor en la reducción de hierro férrico, se procede de la siguiente manera: se activa el cinc, llenando la parte ensanchada del tubo (de unos 50 ml de capacidad) con ácido sulfúrico 2 *N* (5 %), estando cerrada la llave. Se conecta el frasco a la trompa de agua, se abre la llave y se deja que el ácido penetre *lentamente* en la columna, hasta llegar al *nivel superior del cinc;* entonces, se cierra la llave y la operación se repite dos veces. La llave se mantiene cerrada, se separa el frasco, se lo lava y se lo vuelve a colocar. El reductor está, así, en condiciones de ser empleado. El cinc amalgamado, del reductor de Jones, siempre debe estar cubierto por el líquido. La solución a reducir debe tener un volumen de 100 - 150 ml, no contener más de 0,25 g de hierro y la concentración del ácido sulfúrico debe ser aproximadamente 2 *N*. La solución fría de hierro férrico se hace pasar por el reductor, empleando una succión débil, con un caudal que no exceda los 75 - 100 ml por minuto. Cuando ha percolado casi toda la solución, se hace pasar, en dos porciones, 100 ml de ácido sulfúrico al 2,5 por ciento, y después 100 - 150 ml de agua. El último lavado es necesario para sacar todo el compuesto reducido y, también, el ácido que, de otro modo, motivaría un consumo innecesario de cinc. Se desconecta el reductor del frasco, se lava el extremo del tubo y se titula inmediatamente con permanganato de potasio 0,1 *N*.

Se realiza un ensayo en blanco, preferentemente, antes de efectuar la reducción de la solución de hierro en análisis, hacien-

do pasar por el reductor de Jones, volúmenes de ácido y de agua iguales a los que se emplean en la reducción. El valor del ensayo en blanco, no debe ser mayor que aproximadamente 0,1 ml de permanganato 0,1 *N*, y debe restarse del volumen de la solución de permanganato que se emplea en la titulación del hierro.

Si se ha empleado ácido clorhídrico en la disolución de la muestra, debe concentrarse la solución hasta unos 25 ml, y luego diluirla hasta unos 150 ml, con ácido sulfúrico al 5 por ciento. La determinación se efectúa como se describió, agregando 25 ml de la solución de Zimmermann-Reinhardt o preventiva y titulando después con solución valorada de permanganato de potasio, aunque es preferible eliminar cuidadosamente, por evaporación, el ácido clorhídrico, con un exceso de ácido sulfúrico, antes de efectuar la reducción de la solución, asi, no es necesaria la adición de la solución de Zimmermann - Reinhard, y el punto final es más estable.

Para la determinación de hierro total, en solución de ácido clorhídrico, es más conveniente redúcir la solución, en un reductor de plata (secc. *II, 39* C) y titular la solución reducida con solución valorada de dicromato de potasio o con solución valorada de sulfato cérico.

Aplicaciones y limitaciones del reductor de Jones. — 1. Pueden reducirse soluciones que contengan 1 - 10 por ciento, en volumen, de ácido sulfúrico, ó 3 - 15 por ciento, en volumen, de ácido clorhídrico concentrado, sin embargo, generalmente se emplean soluciones con ácido sulfúrico, porque el ácido clorhídrico puede interferir al titular con permanganato de potasio.

2. No debe haber ácido nítrico, pues se reduciría a hidroxilamina y otros compuestos, que reaccionan con el permanganato. Si hubiere ácido nítrico, se evapora la solución hasta sequedad, se lava las paredes del recipiente con unos 3 ml de agua, se agrega, con cuidado, 3 - 4 ml de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta la aparición de vapores blancos. Se repite esta operación dos veces, para asegurar la eliminación total del ácido nítrico, se diluye a 100 ml, con agua, se agrega 5 ml de ácido sulfúrico diluído, y se efectúa la reducción.

3. No debe haber materia orgánica (acetato, etc.), y si la hubiere, se la elimina calentando con ácido sulfúrico, hasta vapores blancos, en un vaso de precipitados cubierto (de preferencia con un vidrio de reloj para evaporaciones rápidas del tipo *speedyvap Fisher*), entonces, cuidadosamente, se agrega unas gotas de una solución saturada de permanganato de potasio, hasta obtener una coloración permanente y se continúa calentando, con desprendimiento de vapores blancos, durante unos minutos más.

4. No debe emplearse el reductor con soluciones que contengan compuestos de cobre, estaño, antimonio u otros cationes reducibles. Estos cationes se eliminan antes de la reducción, precipitándolos con sulfuro de hidrógeno.

5. Otros elementos que se reducen en el reductor a una etapa definida de valencia son: el titanio a Ti^{+++}, cromo a Cr^{++}, molibdeno a Mo^{+++} y vanadio a V^{++}. El uranio no se reduce a un estado definido de valencia, pues, una parte pasa a tetravalente y el resto a menor valencia, pero haciendo burbujear aire en la solución, en el frasco para filtraciones al vacío, durante unos minutos, el color verde oscuro, sucio, pasa al color verde manzana, brillante, característico de las sales uranosas, U^{4+}, puras. El tungsteno y el niobio, también, se reducen a un estado no definido de valencia.

Con excepción del hierro ferroso y el uranio tetravalente, las soluciones reducidas son extremadamente inestables y se reoxidan fácilmente por el aire. En tales casos, es preferible recogerlas en una solución de alumbre férrico, cinco veces en exceso (150 g de alumbre férrico para análisis y 150 ml de ácido sulfúrico concentrado, por litro, aproximadamente 0,3 *N* con respecto al hierro) puesta en el frasco para filtraciones al vacío. El hierro ferroso formado, se titula, entonces, con la solución valorada de un oxidante conveniente. El titanio titanoso, Ti^{+++}, y cromo cromoso, Cr^{++}, se oxidan totalmente a titánico, Ti^{4+}, y crómico, Cr^{+++}, respectivamente y dan por reducción del alumbre férrico, una cantidad equivalente de sulfato ferroso; el molibdeno, de trivalente, se oxida a pentavalente (rojo), que es bastante estable al aire y la oxidación, a hexavalente, se efectúa por el permanganato; pero el resultado final es el mismo, $Mo^{+++} \rightarrow \rightarrow Mo^{6+}$; el vanadio, divalente, se oxida a tetravalente, que es estable al aire y la oxidación final, a pentavalente, se efectúa, por lenta titulación, con solución de permanganato de potasio o con solución de sulfato cérico. Para mayores detalles, ver en secc. *III, 91* y sig.).

D. Reducción con ácido sulfuroso. La solución debe ser débilmente ácida y bastante diluída, por ejemplo, 500 ml para 0,5 g de hierro. Si la concentración del ácido excede de 5 *N*, el ácido sulfúrico oxida al hierro ferroso. Las soluciones de ácido clorhídrico cloruro, se reducen más rápidamente que las soluciones de ácido sulfúrico-sulfato. Se puede emplear indistintamente dióxido de azufre proveniente de un cilindro del gas licuado, o bien, una solución *recién preparada* de ácido sulfuroso, o una solución de bisulfito de amonio. Se efectúa, convenientemente la reducción en una piseta especial, toda de vidrio o, si no fuere eso posible, en un frasco cónico provisto de tapón de goma, que lleva dos tubos como la piseta.

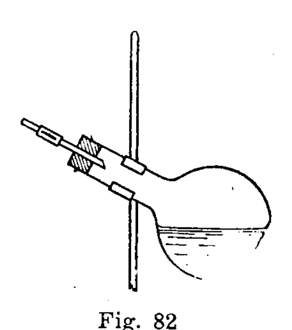
Se agrega a la solución clorhídrica o sulfúrica del hierro, lentamente y agitando, solución de hidróxido de amonio, hasta obtener una muy pequeña cantidad de precipitado permanente. Se diluye a 100 ml, se hace pasar una corriente de dióxido de azufre, por la solución, durante 2-3 minutos y, después, se calienta gradualmente a ebullición mientras se continúa el pasaje del gas. Cuando la solución se ha decolorado (15-30 minutos) se reemplaza el dióxido de azufre por una corriente de dióxido de carbono, lavado (obtenido con un aparato de Kipp o de un cilindro) y se hierve fuertemente hasta eliminar el dióxido de azufre (20-30 minutos), que se comprueba haciendo pasar los gases desprendidos, durante 30 segundos, por ácido sulfúrico diluído que contenga 2 gotas de permanganato 0,1 *N*. Se deja enfriar la solución, en una corriente de dióxido de carbono, se agrega más ácido y se titula con solución valorada de un oxidante conveniente.

Un método más simple, consiste en poner la solución de hierro, acidificada, en un frasco cónico, agregar lentamente solución diluída de hidróxido de amonio, hasta que se produzca una pequeña cantidad de precipitado permanente y, después, agregar 25 ml de solución saturada, recién preparada, de dióxido de azufre, o un exceso de solución recién preparada de bisulfito de amonio; en el último caso, se agrega agua a ebullición, y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico diluído. Se pone un embudo pequeño en la boca del frasco y se hierve durante 30 minutos. Así, se expulsa todo el dióxido de azufre. Se enfría la solución en atmósfera de dióxido de carbono, se agrega 10 ml de ácido sulfúrico diluído (1 + 6) y se titula, en seguida, con la solución valorada del oxidante. No deben haber cationes del grupo del sulfuro de hidrógeno; si los hubiere, previamente se los debe separar.

E. Reducción con sulfuro de hidrógeno. Este método no se emplea frecuentemente. Las condiciones experimentales más convenientes son las siguientes: unos 100 ml de ácido sulfúrico, al 2,5 por ciento, que contenga disuelto el compuesto de hierro, se trata, en frío, con una corriente de sulfuro de hidrógeno lavado, durante 30 minutos y, se continúa, durante otros 15 minutos más, con la solución calentada a ebullición. Se agregan unos 15 ml de ácido sulfúrico (1 + 1) y la solución se concentra a ebullición, hasta unos 50 ml, durante 30-60 minutos, mientras se le hace pasar una corriente de dióxido de carbono libre de oxígeno. Se deja enfriar la solución en una corriente del mismo gas, se diluye a 200 ml con agua destilada y se titula con solución valorada de permanganato. El azufre precipitado se coagula durante la concentración y, corrientemente, no es necesario

separarlo antes de la titulación. Los resultados son ligeramente elevados.

F. Reducción con ácido sulfúrico y cinc. Este método ha sido prácticamente reemplazado por el del cinc amalgamado; pero se lo incluye para completar el tema. La solución a reducir, debe ser diluída (por ejemplo: no más de 0,15 g de hierro en 200 ml; para esta cantidad son necesarios unos 10 g de cinc y 25 ml de ácido sulfúrico). Se colocan los 150 ml de la solución de hierro en un frasco cónico o en un matraz de 350 ml, se agregan, con cuidado, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y 10 g de cinc p.a. La reacción se produce, comúnmente, en forma lenta y se la acelera agregando 2-3 gotas de solución de sulfato de cobre. Se calienta muy suavemente y se deja que la reacción prosiga hasta que la solución se decolore (o sea verde pálido); se pone un embudo de vástago corto en la boca del frasco para evitar pérdidas por salpicaduras. Se investiga hierro férrico, tomando una gota de la solución con el extremo de una varilla de vidrio delgada, o de un tubo capilar, y poniéndola en contacto con una gota de solución de tiocianato de potasio o de amonio, sobre una placa de toque. No debe producirse coloración roja o, a lo más, solamente un tinte rosa pálido, si todo el hierro se ha reducido; en presencia de ion férrico se obtiene una coloración roja. Cuando todo el hierro se ha reducido, se tapa el frasco mediante un tapón de goma monohoradado que lleva una válvula de Bunsen (fig. 82) y se hierve la mezcla suavemente hasta disolución total del cinc. La *válvula de Bunsen* consiste en un tubo de vidrio que lleva un trozo corto de tubo de goma, que está cerrado en el extremo superior mediante una varilla corta de vidrio. El tubo de goma tiene un corte vertical de 1 - 2 cm de largo, que forma la válvula; esto permite salir gas o vapor hacia afuera; pero se cierra, por la presión atmosférica, cuando cesa el desprendimiento gaseoso evitando, así, la entrada de aire. Cuando el cinc se ha disuelto totalmente se deja enfriar la solución, se saca el tapón y se titula con solución valorada de permanganato.


Fig. 82

Para la reducción con amalgama líquida de cinc, ver secc. *III, 90.*

III, 52. Determinación de hierro en sulfato férrico amónico. — Para practicar los diversos métodos de reducción descriptos en la sección precedente se recomienda determinar el tanto por ciento de hierro en el alumbre férrico $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$.

Es conveniente emplear reactivo p.a., para poder verificar por cálculo la exactitud del resultado obtenido.

Se pesa, al centígramo, unos 24 g de alumbre férrico p. a., se pasa a un matraz aforado de 500 ml, se agregan unos 100 ml de ácido sulfúrico diluído (2 *N*; aproximadamente 5 %), 150-200 ml de agua, se disuelve, se lleva a volumen con agua y se homogeneiza. Se toman porciones de 25 ml de solución y se reduce el hierro por los métodos: I) del cloruro de estannoso, II) del ácido sulfuroso y III) del reductor de Jones. En todos los casos, la solución reducida debe titularse con permanganato de potasio 0,1 *N*. Las determinaciones efectuadas deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula el tanto por ciento de hierro, en la muestra analizada, para cada método de reducción.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}055\,84 \text{ g de Fe.}$$

El volumen de la solución de permanganato empleado se multiplica por su normalidad; así, se obtiene el volumen equivalente de solución *N*. Si este volumen (ml de solución *N*) se multiplica, a su vez por el miliequivalente gramo del hierro (0,05584 g) se obtiene el peso de hierro en el volumen de la solución titulada, con lo que se calcula, fácilmente, el tanto por ciento de hierro en la muestra analizada.

III, 53. Determinación del hierro total en un mineral de hierro. — Como práctica, puede emplearse el mineral, espato de hierro (constituído en su mayor parte por carbonato ferroso)*, o bien, otro mineral de hierro**. Se pesa al mg, aproximadamente 2 g del mineral finamente pulverizado y se disuelve en 50 ml de ácido clorhídrico (1 + 1), en un frasco cónico que lleva un pequeño embudo, en la boca. Se calienta suavemente hasta que el residuo se halle libre de partículas con coloración. Se lava con 50-70 ml de agua destilada, el embudo y cuello del frasco, se enfría y se filtra por papel de filtro cuantitativo, endurecido, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 ml. Se lava con ácido clorhídrico muy diluído, recogiéndose los lavados en el mismo matraz. Se retira el embudo, se lleva a volumen y se homogeneiza. Se toman 50 ml de la solución, mediante una pipeta y se pasa a un frasco cónico; se calienta a ebullición y se reduce la sal férrica por el método del cloruro estannoso (secc. *III, 51 A*). Se vierte la solución reducida en 400 ml de agua que contenga 25 ml de solución de Zimmermann-Reinhard (secc. *III, 46*) y se titula lentamente con permanganato de potasio

* Muestras convenientes de minerales de hierro son el "Iron Ore, nº 17" de Ridsdale (una de las Muestras Analizadas para Estudiantes) y el "Iron Ore A" del Bureau of Analysed Samples (un Patrón Químico Británico).

** El espato de hierro es la siderita, también denominada chalibita; una variedad es la esferosiderita. *(N. del T.)*

0,1 *N*, hasta color rosado que persista durante 15 segundos. Se repite la titulación con otras dos porciones de 50 ml de la solución de mineral de hierro.

Se calcula el tanto por ciento de hierro en la muestra de mineral de hierro analizada.

III, 54. Determinación de calcio en carbonato de calcio.— *Consideraciones generales.* Los cationes, como el calcio, cobre, plomo y cinc, cuyos oxalatos son escasamente solubles, se pueden determinar precipitándolos como oxalato, separando el precipitado, disolviéndolo en ácido sulfúrico diluído y titulando el ion oxalato con solución valorada de permanganato. El método es muy empleado para valorar calcio. El calcio se precipita como oxalato, por adición de solución de oxalato de amonio a una solución de sal de calcio en ácido clorhídrico diluído, y neutralizando el ácido, con solución diluída de hidróxido de amonio. El precipitado, separado por filtración y lavado, se disuelve en ácido sulfúrico diluído y el ácido oxálico liberado se titula con solución valorada de permanganato *.

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$
$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2C_2O_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Debe tenerse presente que el método expuesto no es aplicable a la determinación de plomo debido a la formación de una película de sulfato de plomo sobre el oxalato de plomo. En este caso, se puede usar la técnica siguiente, que también puede aplicarse a los otros elementos ya mencionados. El oxalato se precipita con una cantidad conocida de solución valorada, en exceso, de ácido oxálico u oxalato de amonio, neutralizando con solución de hidróxido de amonio (los detalles se darán más adelante), el precipitado se filtra y se lava bien, y el exceso de oxalato, en el filtrado y lavados, se determina por titulación con solución valorada de permanganato de potasio de la manera usual.

Técnica **. Se pesa, al 0,1 mg, 0,15 — 0,2 g de carbonato de calcio, de preferencia para análisis; se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml.

Se agrega 20 ml de agua y se cubre con un vidrio de reloj. Se agrega 10 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1) y se calienta hasta que el carbonato de calcio se haya disuelto. Se lavan

---

*

$$2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad C_2O_4^{--} \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 2\,\varepsilon$$
$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{--} + 16\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

(*N. del T.*)

** Es de interés efectuar, además, la precipitación del oxalato de calcio, por el método de la urea (Secc. *III, 155*). (*N. del T.*)

las paredes del vaso y el vidrio de reloj, se diluye a 200 ml y se agrega unas gotas de indicador rojo de metilo. Se calienta a ebullición y se agrega lentamente y agitando una solución límpida de 1,5 g de oxalato de amonio, disuelto en 25 ml de agua; debido al gran exceso de oxalato de amonio empleado, puede precipitar, en la solución ácida, una pequeña cantidad de oxalato de calcio. A la solución caliente (70 - 80° C), se le agrega solución diluída (1 + 1) de hidróxido de amonio, gota a gota, mediante una bureta, y agitando, hasta que la solución sea neutra o débilmente alcalina (viraje: de rojo a amarillo). Se deja en digestión a calor suave (plancha o bañomaría) durante 1 hora. Se filtra el líquido límpido sobrenadante por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540; se investiga, en el filtrado, calcio con oxalato de amonio. Se pasa cuantitativamente el precipitado al filtro (secc. *II, 28*) y se lava repetidamente el precipitado sobre el filtro, con pequeñas porciones de agua fría, hasta la eliminación de oxalato y cloruro. Se perfora el papel de filtro con una varilla de vidrio terminada en punta, y se hace pasar la mayor parte del precipitado, por el embudo, a un frasco cónico, lavando con agua caliente. Se trata el filtro con pequeñas porciones de ácido sulfúrico diluído (1 + 8) y se lo recoge en el frasco. Finalmente, se lava a fondo el papel de filtro, con agua caliente. Cuando el precipitado está totalmente disuelto (si fuese necesario, se agrega más ácido sulfúrico), se diluye la solución a unos 200 ml y se titula con permanganato de potasio, 0,1 *N* (secc. *III, 48, técnica B*).

El precipitado de oxalato de calcio, también, se puede filtrar por crisol filtrante de vidrio poroso o de porcelana porosa; entonces se disuelve, en el mismo crisol filtrante, con ácido sulfúrico diluído (5 %). El ácido sulfúrico se agrega en porciones pequeñas y se lo deja estar en contacto con el precipitado, antes de hacerlo pasar por succión. Se diluye la solución en el frasco y se titula con permanganato, 0,1 *N*.

Se repite la determinación con otras dos porciones de la muestra de carbonato de calcio.

Se calcula el tanto por ciento de calcio en el carbonato de calcio analizado.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \equiv 0{,}02004 \text{ g de Ca} \equiv 0{,}02804 \text{ g de CaO} \equiv$$
$$\equiv 0{,}05005 \text{ g de } CaCO_3 .$$

III., 55. Determinación de peróxido de hidrógeno. — *Consideraciones generales.* El peróxido de hidrógeno se expende en el comercio en solución, bajo la denominación de agua oxigenada de 10, 20, 40 y 100 volúmenes. El agua oxigenada de, por ejemplo, "10 volúmenes", corresponde a una solución que cuando se

descompone totalmente, produce 10 veces su volumen de oxígeno medidos, a 0° C y 760 mm.

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$
$$2 \times 34{,}02\text{ g} \qquad 22{,}4\text{ litros}$$

en condiciones normales de presión y temperatura.

El agua oxigenada de "10 volúmenes" contiene aproximadamente 3 % de H_2O_2. Cuando se agrega una solución de permanganato de potasio a una solución de peróxido de hidrógeno acidificada con ácido sulfúrico, se produce la siguiente reacción *:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Esta reacción constituye la base del método de análisis siguiente:

Técnica. En un matraz aforado de 250 ml se pone 25 ml de agua oxigenada de "10 volúmenes", mediante una bureta (1), se lleva a volúmen con agua y se homogeneiza. Se toma 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico. Se diluye con 200 ml de agua y se agrega 20 ml de ácido sulfúrico diluído (1 + 5) y se titula con permanganato de potasio hasta color rosa pálido permanente. Se repite la titulación, debiendo concordar en 0,1 mililitro.

Se calcula: I) el peso de peróxido de hidrógeno por litro de la solución original, y II) la concentración "en volumen", es decir, el número de ml de oxígeno, en condiciones normales de presión y temperatura, que se pueden obtener de 1 ml de la solución original.

$$1\text{ ml de } KMnO_4\,N \equiv 0{,}01701\text{ g de } H_2O_2 \equiv 6{,}60\text{ ml de } O_2$$

NOTA 1. Si se desea el tanto por ciento en peso, se divide el resultado obtenido por la densidad de la solución original, o bien, se pesa la muestra en un pesafiltros.

III, 56. Determinación de peróxido de sodio. — En esta determinación deben tomarse precauciones para evitar pérdidas de *oxígeno activo.* Se prepara una solución fría con 100 ml de agua, 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 g de ácido bórico puro **. Se agrega, gradualmente, unos 0,5 g de peróxido de sodio, de un pesafiltro a la solución anterior, mientras se agita fuerte-

---

*
$$2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad H_2O_2 \rightleftharpoons 2H^+ + O_2 + 2\,\varepsilon$$
$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 10\,H^- + 5\,O_2$$

Simplificando:

$$2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

(*N. del T.*)

** El ácido bórico se agrega para que, con el peróxido de sodio, forme ácido perbórico, relativamente estable.

mente. Se lleva la solución a 250 ml en un matraz aforado y se homogeneiza. Se titulan porciones de 50 ml, de esta solución, con permanganato de potasio 0,1 *N*.

Se calcula el tanto por ciento de peróxido de sodio en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \equiv 0{,}039\,00 \text{ g de } Na_2O_2.$$

NOTA. El peróxido de bario puede determinarse disolviendo una cantidad pesada (1 g) en 200 ml de ácido clorhídrico *N* y llevando a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se titulan, porciones de 50 ml, con permanganato de potasio 0,1 *N*.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N = 0{,}084\,68 \text{ g de } BaO_2.$$

No es necesario, en este caso, emplear la solución de Zimmermann-Reinhardt (secc. *III, 46*).

III, 57. Determinación de dióxido de manganeso en pirolusita. — *Consideraciones generales.* En la naturaleza, se encuentra dióxido de manganeso como pirolusita. Por muchos motivos, se necesita conocer el tanto por ciento de MnO_2. Se lo puede determinar tratando una cantidad pesada de la muestra, con un volumen conocido, en exceso, de una solución valorada, acidificada, de un reductor, como ser: sulfato ferroso, oxalato de sodio, u óxido arsenioso *.

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$
$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,MnO_2 + As_2O_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + As_2O_5 + 2\,H_2O$$

El exceso de reductor se determina titulándolo con solución valorada de permanganato. La desventaja de emplear solución de sulfato ferroso consiste en que debe efectuarse la determinación en atmósfera libre de oxígeno (por ejemplo: dióxido de carbono) para evitar la oxidación del sulfato ferroso. El oxalato

* Con sal ferrosa:

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 2\,H_2O$$
$$2 \times \quad Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$$
$$MnO_2 + Fe^{++} + 4\,H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + 2\,F^{+++} + 2\,H_2O$$

Con ácido oxálico u oxalato de sodio:

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 2\,H_2O$$
$$C_2O_4 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,\varepsilon$$
$$MnO_2 + C_2O_4^{--} + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{++} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Con óxido arsenioso:

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 2\,H_2O$$
$$As^{+++} \rightleftarrows As^{+++} + 2\,\varepsilon$$
$$MnO_2 + As^{+++} + 4\,H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + As^{5+} + 2\,H_2O$$

(N. del T.)

de sodio y el óxido arsenioso son más convenientes, pues son patrones primarios, y sus soluciones son estables al aire. Para esta determinación es preferible el óxido arsenioso al oxalato de sodio, porque el ácido oxálico se descompone, aunque muy lentamente, a temperaturas altas, en monóxido y dióxido de carbono y, tal descomposición, es catalizada por sales manganosas; la descomposición, en las condiciones corrientes, es muy pequeña. Se describen ambos métodos a continuación:

Técnica A. Método del óxido arsenioso. — La muestra de pirolusita finamente pulverizada se seca a 120° C, hasta constancia de peso. Se pesa en un pesafiltro, al 0,1 mg, aproximadamente, 0,2 g de la muestra, pasándolo a un frasco cónico de 250 ml. Se agregan 50 ml de óxido arsenioso (arsenito de sodio) 0,1 *N* (secc. *III, 48 A, Nota 1*) y 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se pone en la boca del frasco un pequeño embudo y se hierve hasta ataque total de la pirolusita; no deben quedar partículas pardas o negras de pirolusita. Se enfría la solución, se agrega una gota de solución de yoduro de potasio 0,0025 *M* y se titula el exceso de óxido arsenioso con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se repite la determinación con otras dos porciones de la muestra.

Se calcula el tanto por ciento de MnO_2 en la pirolusita a partir de la cantidad de óxido arsenioso consumido en la valoración.

$$1 \text{ ml } KMnO_4 \, N = 1 \text{ ml } As_2O_3 \, N \equiv 0{,}043\,46 \text{ g } MnO_2.$$

Ténica B. Método de oxalato de sodio. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente, 0,2 g de pirolusita secada, finamente pulverizada, y se pasa a un frasco cónico; se agregan 50 ml de oxalato de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 48 B, nota 1*) y 50 ml de ácido sulfúrico 4 *N* (10 %); se pone en la boca del frasco pequeño un embudo. Se hierve suavemente, hasta que no queden partículas negras. Se deja enfriar y se titula el exceso de oxalato con permanganato de potasio 0,1 *N* como se detalló en la secc. *III, 48, técnica B.* Se repite la determinación con otras dos porciones de la muestra.

Se calcula la cantidad de oxalato de sodio consumido en la reacción y con este valor, el tanto por ciento de MnO_2, en la muestra analizada de pirolusita.

$$1 \text{ ml } KMnO_4 \, N = 1 \text{ ml } Na_2C_2O_4 \, N = 0{,}043\,46 \text{ g } MnO_2.$$

Análisis de minio. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente, 0,3 g de minio se agrega unos 30 ml de ácido nítrico 2 *N* se calienta. Se produce la reacción siguiente:

$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = PbO_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Cuando se ha terminado la reacción, se agrega 50 ml de oxalato de sodio 0,1 *N* y se hierve hasta que la solución sea casi límpida e incolora. Se titula el exceso de oxalato con permanganato de potasio 0,1 *N*.

III, 58. Determinación de nitrito. — *Consideraciones generales.* El nitrito reacciona en solución ácida caliente (aproximadamente a los 40° C) con solución de permanganato, según la ecuación *:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,HNO_2 =$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,H_2O$$

Si una solución de nitrito se titula de la manera corriente, con permanganato de potasio, se obtienen resultados bajos, porque la solución de nitrito se ha acidificado primero con ácido sulfúrico diluído y se libera ácido nitroso que, siendo volátil e inestable, se pierde parcialmente. Sin embargo, si un volumen medido de solución valorada o permanganato de potasio acidificado con ácido sulfúrico diluído, se trata con la solución de nitrito, que se agrega mediante una bureta, hasta decoloración del permanganato, se pueden obtener resultados con un error entre 0,5 - 1 por ciento. Esto se debe a que el ácido nitroso reacciona lentamente con el permanganato. Pueden obtenerse resultados de mayor exactitud agregando la solución de nitrito a una solución acidificada de un volumen conocido de permanganato, en exceso (la punta de la pipeta que contiene la solución de nitrito debe estar debajo de la superficie del líquido durante la adición) y titular, por retorno, el permanganato de potasio, en exceso, con una solución de sulfato ferroso amónico valorada recientemente con la misma solución de permanganato.

Como práctica se puede determinar la pureza del nitrito de potasio comercial.

Tecnica. — Se pesa, al mg, aproximadamente 1,0 g de nitrito de potasio comercial, se disuelve en agua fría, se lleva a 250 ml en un matraz aforado y se homogeniza. Se toman 25 ml de permanganato de potasio 0,1 *N*, se pasa a un frasco de 500 ml, se agrega 300 ml de ácido sulfúrico 0,75 *N* y se calienta a 40°C. Se carga la bureta con solución de nitrito, se titula lentamente, agitando, hasta decoloración de la solución de permanganato. Se obtienen resultados mejores introduciendo la punta de la bu-

---

* $2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftarrows Mn^{++} + 4\,H_2O$

$5 \times \quad NO_2^- + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon$

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,NO_2^- + 5\,H_2O \rightleftarrows 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 5\,NO_3^- + 10\,H^+$$

Simplificando:

$$2\,MnO_4^- + 5\,NO_2^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 2\,Mn^{++} + 5\,NO_3^- + H_2O$$

(N. del T.)

reta en la solución diluída de permanganato. Como la velocidad de la reacción disminuye apreciablemente al aproximarse al final de la titulación, el agregado de la solución de nitrito debe efectuarse, entonces, aun más lentamente. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de solución de permanganato.

Se calcula el tanto por ciento de KNO_2 en la muestra de nitrito de potasio comercial analizada.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \equiv 0{,}023\,51 \text{ g de } HNO_2 \equiv 0{,}042\,56 \text{ g de } KNO_2.$$

III, 59. Determinación de persulfato. — *Consideraciones generales.* Se pueden valorar fácilmente persulfatos alcalinos agregando a sus soluciones un volumen conocido, en exceso, de una solución valorada de sal ferrosa acidificada y determinando el exceso de hierro ferroso, por titulación con solución valorada de permanganato de potasio. *

$$K_2 S_2 O_8 + 2\, Fe\, SO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4$$

También se puede emplear solución valorada de ácido oxálico. Cuando una solución sulfúrica de un persulfato se trata con exceso de solución valorada de ácido oxálico, en presencia de una pequeña cantidad de sulfato de plata como catalizador, se produce la reacción siguiente: **

$$H_2 S_2 O_8 + H_2 C_2 O_4 = 2\, H_2 SO_4 + 2\, CO_2$$

El exceso de ácido oxálico se titula con solución valorada de permanganato de potasio.

Como práctica, se puede determinar la pureza de un persulfato de potasio, de preferencia, de calidad p.a.

Técnica A. — Se prepara una solución de sulfato ferroso amónico aproximadamente 0,1 *N*, como se describió en la secc. *III, 48, técnica E*, y se titula con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,3 g de persulfato de potasio, se pasa a un frasco cónico con válvula de Bunsen (fig. *III, 51*, 2). Se saca el tapón de goma que lleva la válvula, se desplaza el aire con dióxido de carbono, se agregan 50 ml de la solución de sal ferrosa aproximadamente 0,1 *N* acidificada y 150 - 200 ml de agua a ebullición, de modo que eleve la temperatura,

---

*
$$S_2 O_8^{--} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\, SO_4^{--}$$
$$2 \times \quad Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$$
$$S_2 O_8^{--} + 2\, Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + 2\, SO_4^{--}$$
(*N. del T.*)

**
$$S_2 O_8^{--} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\, SO_4^{--}$$
$$C_2 O_4^{--} \rightleftarrows 2\, CO_2 + 2\,\varepsilon$$
$$S_2 O_8^{--} + C_2 O_4^{--} \longrightarrow 2\, SO_4^{--} + 2\, CO_2$$
(*N. del T.*)

a unos 80° C. Se tapa el frasco y se agita. Cuando el persulfato se ha disuelto, se enfría la solución, por inmersión en agua fría, y se titula el exceso de hierro ferroso con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se repite la titulación con otras dos porciones más del persulfato de potasio.

Se calcula el tanto por ciento de persulfato de potasio en la muestra, a partir de la diferencia entre el volumen de permanganato 0,1 *N* requerido, para titular 50 ml de solución de sulfato ferroso, y el volumen requerido para titular la sal ferrosa remanente, después de la oxidación con el persulfato.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \cong 0{,}1352 \text{ g de } K_2S_2O_8$$

Técnica B. — Se prepara una solución de ácido oxálico 0,1 *N* (secc. *III, 48 F*). Se pesa, al 0,1 mg 0,3 - 0,4 g de persulfato de potasio; se pasa a un frasco cónico de 350 ml, se agregan 50 ml de ácido oxálico 0,1 *N* y 0,2 g de sulfato de plata disuelto en 20 ml de ácido sulfúrico al 10 por ciento. Se calienta a baño-maría hasta que no se desprenda más dióxido de carbono (15-20 minutos), se diluye la solución a unos 100 ml, con agua, a unos 40° C, y se titula el exceso de ácido oxálico con permanganato de potasio 0,1 *N*.

Se calcula el tanto por ciento de persulfato de potasio en la muestra analizada.

III, 60. Determinación de manganeso en acero.— *A. Método del bismutato.* — *Consideraciones generales.* — El bismutato de sodio que se expende en el comercio es un polvo pardo de composición no muy bien definida; el componente oxidante es $NaBiO_3$. El producto para análisis contiene un 85 por ciento de $NaBiO_3$. Las sales manganosas se oxidan a ácido permangánico, por un exceso de bismutato de sodio, en presencia de ácido nítrico: *

$$2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,NaBiO_3 + 16\,HNO_3 = 2\,HMnO_4 + 5\,Bi(NO_3)_3 + \\ + 5\,NaNO_3 + 7\,H_2O.$$

El ácido permangánico es muy estable en una solución, fría, de ácido nítrico 20 - 40 por ciento. Si el acero se disuelve en ácido nítrico y la solución resultante, fría, se trata con bismutato de sodio en exceso, se forma ácido permangánico. Se separa, por filtración, el exceso de bismutato, y se agrega un volumen

---

$$* \quad 5\times \quad BiO_3^- + 6\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Bi^{+++} + 3\,H_2O$$
$$2\times \quad Mn^{++} + 4\,H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon$$

$$5\,BiO_3^- + 30H^+ + 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O \rightleftarrows 5\,Bi^{+++} + 15\,H_2O + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+$$

Simplificando:

$$5\,BiO_3^- + 2Mn^{++} + 14\,H^+ \rightleftarrows {}^{++}5\,Bi^+ + 2\,MnO_4^- + 7\,H_2O$$

(*N. del T.*)

conocido de solución valorada de sal ferrosa, en exceso, para reducir el permanganato a sal manganosa:

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{++} + 8\,H^+ = Mn^{++} + 5\,Fe^{+++} + 4\,H_2O$$

El exceso de hierro ferroso se determina titulando con solución valorada de permanganato de potasio.

La solución no debe contener cobalto, cromo o cloruro.

Técnica. — Para esta determinación se requieren las siguientes soluciones:

Permanganato de potasio 0,03 N. — Se disuelve 1 g de permanganato de potasio para análisis en 1 litro de agua (secc. *II, 47*).

Sulfato ferroso amónico, 0,03 N. — Se disuelve 12 g de sulfato ferroso amónico en 1 litro de ácido sulfúrico al 5 por ciento (secc. *III, 48, técnica E*).

Ácido nítrico, al 3 por ciento, libre de ácido nitroso. — Se hierve ácido nítrico concentrado (d = 1,42) durante poco tiempo, bajo campana. Se diluye 3 ml de ácido concentrado a 100 ml con agua. Un ml de ácido nítrico, d = 1,42, contiene aproximadamente 1 g de HNO_3. Así, la solución diluída tiene una concentración, en ácido nítrico, de 3 por ciento, en peso (g % ml), y, referido al ácido nítrico concentrado, también, de 3 por ciento, en volumen (ml % ml).

Se valora la solución de permanganato con oxalato de sodio p.a., ya sea pesando, al 0,1 mg, aproximadamente 0,1 g de oxalato de sodio secado y procediendo como en la secc. *III, 48 técnica B.* o bien, preparando una solución valorada, aproximadamente 0,03 *N* (0,5 g para 250 ml) y siguiendo la técnica indicada en la secc. *III. 48, técnica B, Nota 1.* También se puede valorar la solución de permanganato por el método del óxido arsenioso (secc. *II, 40, técnica A*).

Se pesa, al miligramo, aproximadamente 1 g de la muestra que contenga 0,2 - 1 por ciento de manganeso * y se ataca, en un frasco cónico de 250 ml, con 50 ml de ácido nítrico diluído (1 + 3). Se filtra, si fuere necesario, por crisol filtrante. Se hierve durante 5 minutos, se enfría, se agrega 0,5 g de bismutato de sodio para análisis y se hierve, de nuevo, durante 5 minutos. Debe aparecer un color rosado debido al ácido permangánico y/o un precipitado de dióxido de manganeso; si no se produce coloración ni precipitado, se agrega 0,5 g más de bis-

* Se puede emplear, para práctica, la muestra "Medium Carbon Steel, Nº 2 c de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students), o la muestra del Bureau of Analysed Samples, "Carbón Steel "F" o "R" (de la British Chemical Standard), o bien la British Standardised Steel Sample, Nº 11.

mutato de sodio y, de nuevo, se hierve durante 5 minutos (1). Se reduce con una solución concentrada, recién preparada, de ácido sulfuroso o de sulfito de sodio, agregada, gota a gota, hasta que la solución se decolore. Se hierve, para expulsar los óxidos de nitrógeno (2). Se enfría la solución a unos 15° C, se agrega bismutato de sodio para análisis hasta que el color no se intensifique más (aproximadamente 0,25 g de $NaBiO_3$ por cada 0,01 de manganeso), y 0,5 g más, en exceso, y se agita la mezcla durante 2 - 3 minutos. Se agrega 50 ml del ácido nítrico al 3 por ciento y se filtra, por crisol filtrante de vidrio o porcelana, poroso, recogiendo el filtrado en un frasco cónico de 350 ml. Se lava bien el residuo con ácido nítrico al 3 por ciento, hasta eliminación de ácido permangánico; generalmente, se requiere 50 - 100 ml, y se toma nota del volumen aproximado. Mediante una bureta, se agrega lentamente la solución de sulfato ferroso amónico hasta un ligero exceso que se reconoce por la desaparición del color del permanganato (3) y se anota el volumen exactamente. Se titula, de inmediato, con permanganato de potasio 0,03 *N* hasta coloración rosa pálida (4). La adición de 3 ml de ácido fosfórico siruposo mejora el reconocimiento del punto final.

Se valora la solución de sulfato ferroso amónico efectuando un blanco de la manera siguiente: en un frasco de Erlenmeyer de 350 ml, se ponen 50 ml de ácido nítrico (1 + 3), y una cantidad pequeña de bismutato de sodio, se diluye con 50 - 100 ml (un volumen igual al empleado en el lavado) de ácido nítrico al 3 por ciento, se agrega un volumen de solución de sulfato ferroso igual al empleado en la determinación y se titula con solución valorada de permanganato de potasio. La diferencia entre ambas titulaciones es equivalente al ácido permangánico formado en la determinación.

Se calcula el tanto por ciento de manganeso en la muestra de acero analizada.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}010\,99 \text{ g de Mn}$$

Notas. 1. La oxidación preliminar con bismutato de sodio es para destruir cualquier sustancia reductora, como ser, materias carbonosas que pudieran reaccionar luego lentamente con el permanganato.

2. Deben expulsarse los óxidos de nitrógeno, pues reaccionan con el permanganato. En la reducción, también se puede disolver cualquier compuesto de manganeso que pudiera haber precipitado, por reducción parcial del ácido permangánico, durante la ebullición.

3. La solución de sulfato ferroso amónico debe agregarse tan pronto como se haya terminado la filtración y lavado, porque el ácido permangánico se descompone lentamente.

4. Debe efectuarse esta titulación inmediatamente después que se haya agregado la solución de sulfato ferroso amónico, pues el ion ferroso reacciona lentamente con el ácido nítrico.

B. Método de persulfato-arsenito.—*Consideraciones generales.* —El ion manganoso se oxida a ácido permangánico por el persulfato, en presencia de una solución de nitrato de plata, que actúa como catalizador. *

$$2\,MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8\,H_2O = 2\,HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7\,H_2SO_4$$

Si la oxidación con persulfato se efectúa en presencia de ácido fosfórico, se puede oxidar hasta unos 50 mg de manganeso a ácido permangánico, sin que se separen óxidos de manganeso. No se conoce un método satisfactorio para eliminar el exceso de persulfato; la ebullición lo descompone; pero se descompone al mismo tiempo una cantidad pequeña de ácido permangánico. A pesar de ello, se puede titular la solución de ácido permangánico con solución valorada de arsenito, pues, en frío, reacciona rápidamente con el ácido permangánico y no con el persulfato. Se agrega una cantidad pequeña de cloruro para precipitar el ion plata que actúa como catalizador y así, evitar la reoxidación de la sal manganosa formada por reducción. La reducción del ácido permangánico, por el arsenito, no llega totalmente a manganeso divalente; por eso, es necesario valorar la solución de arsenito con un acero de contenido conocido de manganeso, por ejemplo: una muestra patrón de acero.

El cromo se oxida a cromato; pero el color anaranjado no molesta para percibir el punto final si el contenido de cromo no excede de 10 mg por 100 ml.

Técnica. — Se pesa, al miligramo, aproximadamente 1 g de acero **; se pasa a un frasco cónico de 350 ml y se agregan, sucesivamente, 15 ml de agua, 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, 4 ml de ácido fosfórico al 85 por ciento y 8 ml de ácido nítrico concentrado. Se calienta hasta disolución total y se hierve para expulsar los óxidos de nitrógeno. Se agregan 100 ml de agua, 5 ml de solución de nitrato de plata 0,1 *M* y 2,5 g de persulfato de amonio puro disuelto en una pequeña cantidad de agua. Se calienta a ebullición y se hace hervir vivamente durante medio minuto. Se enfría rápidamente a 25° C o a menor temperatura; se agregan 75 ml de agua fría y 5 ml de solución de cloruro de

---

* $5 \times \quad S_2O_8^{--} + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,SO_4^{--}$

$2 \times \quad Mn^{++} + 4\,H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon$

$$5\,S_2O_8^{--} + 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O \rightleftharpoons 10\,SO_4^{--} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+$$

(N. del T.)

** Con aceros de contenido intermedio de manganeso, es preferible tomar una cantidad menor de muestra, por ejemplo, 0,25 g, pues así se percibe más nítidamente el punto final. *(N. del T.)*

sodio 0,2 *M*. Se titula inmediatamente, con solución de arsenito de sodio, 0,025 *N* (1) hasta obtener como punto final, una coloración amarilla pálida, * que no varía por adición de más solución de arsenito.

Se valora la solución de arsenito con un acero similar de contenido conocido de manganeso.

Nota. 1. La solución de arsenito de sodio 0,025 *N* se prepara disolviendo 1,230 g de óxido arsenioso p.a. en una solución de 10 g de hidróxido de sodio p.a., en 30 ml de agua, calentando si fuese necesario. Se diluye a unos 500 ml, se neutraliza con 21 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se agrega 10 g de bicarbonato de sodio p.a.; se diluye a 1 litro, en un matraz aforado, y se homogeniza.

El método de titulación potenciométrica, en solución de pirofosfato, con solución valorada de permanganato de potasio, figura en la secc. *VI, 12;* este método es superior a los dos métodos precedentes.

III, 61. Determinación de formiatos y de ácido fórmico. — *Consideraciones generales.* — El permanganato de potasio reacciona lentamente con ácido fórmico en soluciones ácidas, frías; en soluciones calientes, se producen pérdidas por volatilización. Los formiatos, en presencia de un carbonato alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio o de potasio, reaccionan cuantitativamente con permanganato de potasio, según la ecuación: **

$$2\,KMnO_4 + 3\,H.COOK = KHCO_3 + 2\,K_2CO_3 + 2\,MnO_2 + H_2O$$

Este es uno de los pocos casos en que el permanganato de potasio tiene un peso equivalente igual a 1/3 del peso molecular, o sea que el equivalente gramo es 1/3 de mol:

$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,\varepsilon = MnO_2 + 4\,OH^-$$

o bien, si se considera, como antes, que reacciona de acuerdo con la ecuación hipotética de

$$2\,KMnO_4 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,O.$$

En este método, el ácido fórmico o el formiato, se trata con

* Se prefiere tomar, como punto final, la desaparición del color purpúreo debido al ion permanganato. Evidentemente, al efectuar la valoración de la solución de arsenito con una muestra patrón de acero, se debe tomar el mismo punto final. *(N. del T.)*

** $2 \times \quad MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,\varepsilon \rightleftharpoons MnO_2 + 4\,OH$

$3 \times \quad HCOO^- + 7\,H_2O \rightleftharpoons CO_3^{--} + 3\,H^+ + 2\,\varepsilon$

$$2\,MnO_4^- + 3\,HCOO^- + 7\,H_2O \rightleftharpoons 2\,MnO_2 + 3\,CO_3^{--} + 8\,OH^- + 9\,H^+$$

Simplificando:

$$2\,MnO_4^- + 3\,HCOO^- \rightleftharpoons 2\,MnO_2 + 2\,CO_3^{--} + HCO_3^- + H_2O$$

(N. del T.)

un exceso de carbonato de sodio y se agrega una solución valorada de permanganato de potasio, a la solución de formiato caliente, hasta que la solución que sobrenada al precipitado sea de color rosado. Pueden presentarse ciertas dificultades para reconocer el punto final, en presencia del precipitado pardo de dióxido de manganeso. Por eso, es conveniente, después que la solución haya adquirido un color rosado nítido, acidificar fuertemente con ácido sulfúrico diluído, agregar un volumen conocido de solución valorada de oxalato de sodio 0,1 N, en exceso; y calentar, hasta que el precipitado se haya disuelto. Se titula, entonces, el exceso de oxalato con solución valorada de permanganato de potasio.

En la técnica modificada, la titulación se efectúa en medio ácido y el punto final es más nítido. En una reacción química, las relaciones estequiométricas entre las sustancias reaccionantes y los productos finales de la reacción son independientes de las etapas en que se efectúa la reacción; en este caso, el permanganato reacciona de acuerdo con la ecuación iónica:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$

o, como se consideraba antes, de acuerdo con la ecuación hipotética:

$$2\,KMnO_4 = K_2O + 2\,MnO + 5\,O$$

y, entonces, su equivalente gramo es 1/5 de mol. La oxidación del ácido fórmico es *

$$H.COOH + O = H_2O + CO_2$$

$$1\text{ ml de } KMnO_4\,N \cong 0{,}02301\text{ g de } H.COOH$$

En este método interfiere la presencia de mucho cloruro.

Como práctica, puede determinarse la pureza de un formiato de sodio comercial.

Técnica. — Se pesa, al miligramo, aproximadamente 1,7 g de formiato de sodio y se disuelve con agua, en un matraz aforado de 500 ml. Se lleva a volumen y se homogeniza. Se toma 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico. Se agrega un exceso de solución de carbonato de sodio, se calienta y, entonces, se agrega, a la solución caliente, permanganato de potasio 0,1 N, mediante bureta, hasta obtener un color rosado nítido. Se acidifica fuertemente con ácido sulfúrico diluído, se agrega 25 ml de oxalato de sodio 0,1 N y se calienta hasta que el precipitado se haya disuelto y desaparezca el color del permanganato. Se titula el exceso de oxalato con solución valorada de

---

* La ecuación parcial de oxidación del ion formiato es:

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{--} + 3\,H^+ + 2\,\varepsilon$$

por lo que, el peso equivalente, de, por ejemplo, el ácido fórmico, en esta reacción es un medio del peso molecular. *(N. del T.)*

permanganato. Se titula 25 ml de la solución de oxalato de sodio con solución de permanganato; la diferencia entre el resultado de esta titulación y el volumen total de permanganato empleado, da el permanganato requerido para oxidar el formiato. Se repite la determinación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de formiato.

Se calcula el tanto por ciento de H.COONa en la muestra de formiato de sodio analizada.

III, 62. Determinación de selenio. — *Método A.* — La muestra de ácido selenioso o de selenito, que aproximadamente corresponde a 0,1 g de selenio, se disuelve en 25 ml de ácido sulfúrico al 40 por ciento y se diluye a 150 ml. Se agregan 12 g de fosfato de sodio (o ácido fosfórico, para evitar la formación de dióxido de manganeso) y, luego, un considerable exceso de, por lo menos, 10 ml de permanganato de potasio 0,1 *N*. Después de 30 minutos, se determina el permanganato de potasio residual por adición de un ligero exceso de sulfato ferroso amónico 0,1 *N* y se titula por retorno con permanganato 0,1 *N*.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \cong 0{,}03948 \text{ g de Se}$$

*Método B.** La reacción:**

$$H_2SeO_3 + 4\,HI = Se + 2\,I_2 + 3\,H_2O$$

es cuantitativa en presencia de disulfuro de carbono, pues evita que el yodo liberado sea absorbido por el selenio. Se ponen 100 ml de solución acuosa de 0,05 - 0,10 g de selenio como ácido selenioso, en un frasco con tapa esmerilada de 250 ml, que contenga 10 ml de ácido clorhídrico al 25 por ciento y 20 ml de disulfuro de carbono. Se agrega 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento, en forma de chorro fino, mientras se agita el líquido. Se continua agitando durante 1 minuto más y, entonces, se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando almidón como indicador, agitando durante la titulación.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\, N \cong 0{,}01974 \text{ g de Se}$$

*Método C.** — Una variante del método *B* consiste en emplear un volumen relativamente grande de solución de almidón, que sirve para mantener el selenio en solución coloidal (evitando, así, la absorción de yodo), y también como indicador, en la titulación.

* Los métodos B y C deberían tratarse en Yodimetría y Yodometría; pero se los describen aquí, para tener juntos los métodos, de determinación de selenio.

**

$$SeO_3^{--} + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons Se + 3\,H_2O$$

$$4 \times \quad I^- \rightleftharpoons I + \varepsilon$$

$$SeO_3^{--} + 4\,I^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons Se + 2\,I_2 + 3\,H_2O$$

(*N. del T.*)

Se pone, en un frasco cónico, de 500 - 750 ml, 100 - 300 ml de una solución acuosa de hasta 0,15 g de selenio, como ácido selenioso, y se agregan 15 ml de solución de almidón al 2 por ciento y 6 ml de ácido clorhídrico (1 + 1). En determinaciones de alta precisión, debe eliminarse el oxígeno de la solución y del frasco de titulación mediante la adición, de dos porciones, de aproximadamente 0,20 g cada una de bicarbonato de sodio puro. Se agrega 10 - 20 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento, en forma de un chorro fino, mientras se agita. Después de 1 minuto de agitación, se titula con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, hasta que el color vire de azul, pasando por un pardo sucio, a rojo violeta. Si la titulación se prolonga innecesariamente, se coagula el selenio antes de llegar al punto final.

Nota. Se puede determinar una mezcla de óxidos o ácidos seleniosos y telurosos de la manera siguiente: con permanganato de potasio 0,1 *N*, *ambos* óxidos o ácidos se oxidan al máximo, selénico y telúrico, y con dicromato de potasio 0,1 *N*, sólo se oxida el teluroso (secc. *III, 80, método B*). Efectuando cada titulación con distintas porciones de la solución, se pueden determinar ambos componentes de la mezcla.

Sin embargo, no es indispensable efectuar las titulaciones con dos porciones distintas, porque si se titula primero con solución de dicromato de potasio, se oxida sólo el ácido teluroso y se continúa luego la titulación con solución de permanganato de potasio para valorar el selenioso. El color rosado aparece nítido; en el punto final el color verde de la sal crómica y la primera gota de exceso de solución de permanganato da un tinte gris neutro. El viraje es similar al de la heliantina, con color de fondo (secc. *I, 29*) ; el viraje es verde → gris → rojo.

TITULACIONES DE OXIDACIÓN CON DICROMATO DE POTASIO. DICROMATOMETRÍA

III, 63. Consideraciones generales. — El dicromato de potasio no es un oxidante tan enérgico como el permanganato de potasio (compárese los potenciales normales de oxidación en la tabla XVI y, también, Fig. 17), pero posee algunas ventajas. Se lo puede obtener puro, secar por calentamiento y es estable hasta su punto de fusión, siendo, así, un excelente patrón primario, que permite preparar soluciones valoradas, por pesada directa. Además, las soluciones acuosas son indefinidamente estables. El dicromato de potasio se emplea solamente, en solución ácida y se reduce, rápidamente, a temperatura ambiente, a sal crómica, verde. No se reduce por ácido clorhídrico en frío, siempre que la concentración del ácido no exceda de 1 -

2 *N*. Las soluciones de dicromato se reducen menos fácilmente que las de permanganato, por la materia orgánica. Por eso, el dicromato de potasio es de un valor particular, en la determinación de hierro; en minerales de hierro, el mineral se disuelve, comúnmente, en ácido clorhídrico y el hierro férrico se reduce a ferroso con solución de cloruro estannoso. (Secc. *III, 51 A)*.*

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeCl_2 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 6\,FeCl_3 + 7\,H_2O$$

En solución ácida, la reducción del dicromato de potasio es:

$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,\varepsilon = 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

de donde (secc. *I, 23*), el equivalente gramo es un sexto de mol; entonces, para el dicromato de potasio:

$$\frac{294{,}21}{6} = 49{,}035\ g.$$

Por eso, una solución 0,1 *N contiene* 4,9035 de dicromato de potasio por litro.**

En las titulaciones con soluciones de dicromato de potasio, se puede establecer el punto final, mediante tres métodos: I) con indicador externo, II) con indicador interno, y III) potenciométricamente. Las consideraciones generales de los principios que fundamentan el método potenciométrico se han dado en la secc. *I, 51*.

El método con indicador externo ha entrado en desuso al disponerse de indicadores apropiados de oxidación-reducción. Se lo describe para completar el tema y, también como un ejemplo del empleo de un indicador externo. Su más amplia aplicación fué en la titulación del ion ferroso. Un pequeño cristal de ferricianuro de potasio puro, se lo lava repetidas veces con agua destilada para eliminar la capa superficial de ferrocianuro. El cristal lavado se disuelve en agua destilada (concentración de la solución $\not<$ 0,1 %) y unas gotas de la solución, que es casi incolora o amarilla pálida, se coloca sobre un azulejo blanco, mediante una varilla de vidrio. La solución ferrosa, acidificada, se titula con la solución valorada de dicromato de potasio. De vez en cuando se toma una gota de la solución

---

*

$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$
$$6 \times \quad Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{++} \rightleftharpoons 2\,Cr^{+++} + 6\,Fe^{+++} + 7\,H_2O$$

(N. del T.)

** Antes se acostumbraba deducir el equivalente gramo a partir de las ecuaciones hipotéticas.

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 4\,H_2O + 3\,O$$

De cualesquiera de las dos ecuaciones se deduce que el equivalente gramo es un sexto de mol de $K_2Cr_2O_7$.

ferrosa que se titula, con una varilla delgada y se la coloca al lado de la gota del indicador; se juntan las dos gotas.* Con las primeras gotas se produce un color azul intenso pero, a medida que se va agregando solución de dicromato, el color que se obtiene es verde azulado, después verde pálido y la titulación finaliza cuando no se percibe ninguna coloración verdosa y no se note ningún cambio al mezclar las gotas. Efectuada una primera titulación, se hace una segunda, en la que la solución de dicromato, se descarga lentamente en otra porción igual de solución ferrosa diluída, sin efectuar los ensayos con el indicador externo, hasta que falten aproximadamente 0,5 ml para llegar al punto final determinado en la primera titulación; se agrega, luego, una gota por vez, ensayando la solución con el indicador externo, después de cada gota agregada.

El primer *indicador interno* que se empleó para esta titulación fué la solución de difenilamina, al 1 por ciento, en ácido sulfúrico concentrado (J. Knop, 1924). Después, también se utilizó la solución de difenilbencidina, al 1 por ciento, en ácido sulfúrico concentrado y la solución acuosa de difenilaminsulfonato de sodio, al 0,2 - 0,3 por ciento. Cuando se emplean estos indicadores, debe agregarse ácido fosfórico; la razón es, que el ácido fosfórico hace descender el potencial de oxidación del sistema férrico-ferroso al complejar los iones férricos (secc. *III, 50*). Estos indicadores dan a la solución ferrosa un color verde que se oscurece a un verde azulado, poco antes del punto final de la titulación. En el punto final se obtiene una intensa coloración purpúrea o azul violeta que persiste después de agitar. La adición de ácido fosfórico puede evitarse empleando el ácido *N*-fenilantranílico o el sulfato triortofenantrolina ferroso. El ácido *N*-fenilantranílico es relativamente barato y la solución del indicador se prepara disolviendo 1,07 g de ácido *N*-fenilantranílico en 20 ml de solución de carbonato de sodio al 5 por ciento y diluyendo a 1 litro; se emplea aproximadamente 0,5 ml en cada titulación. El sulfato triortofenantrolina ferroso** es un indicador caro, pero resulta conveniente, pues, sólo se emplea una gota de una solución diluída para cada titulación, en un volumen de 100-150 ml, debido a la intensa coloración que produce. Con ambos indicadores es conveniente operar en un volumen aproximado de 300 ml y la solución debe ser aproximadamente 2 *N* con respecto al ácido sulfúrico; se obtienen,

* Esta técnica puede reemplazarse por la siguiente que, aunque lleve más tiempo, tiene la ventaja de que la solución de ferricianuro de potasio no se halla expuesta a la atmósfera del laboratorio más tiempo que el absolutamente necesario. Una gota del indicador se coloca sobre el azulejo blanco, con una varilla de vidrio delgada; se lava la varilla y, entonces, se la usa para tomar una gota de la solución que se valora, y se mezclan las dos gotas. Se repite la operación: la varilla se lava, una gota de la solución de ferricianuro se coloca sobre el azulejo, la varilla se lava de nuevo; se toma una gota de la solución, etc., hasta alcanzar el punto final.

** A este indicador se lo denomina, en forma abreviada, "*ferroin*".

también, resultados satisfactorios cuando la solución es aproximadamente 2 *N* con respecto al ácido clorhídrico. Si se titula con solución de dicromato, el viraje, en el punto final, es de anaranjado a verde pálido empleando *ferroin*, y de verde a rojo violeta con ácido *N*-fenilantranílico. La titulación inversa, dicromato con solución ferrosa, es más lenta, pero tambien de punto final nítido. Al aproximarse al punto final de la titulación debe agregarse más lentamente la solución ferrosa.

Ya se ha mencionado que la solución valorada de dicromato de potasio puede prepararse por *pesada directa*, pesando exactamente la cantidad necesaria de la sal pura seca, disolviéndola en agua, diluyendo a volumen deseado y homogenizando. En una valoración posterior no es necesario valorar la solución de dicromato así preparada. Sin embargo, a veces, puede ser necesario se tenga que efectuar tal valoración. El método más conveniente consiste en emplear, como patrón, alambre de hierro p. a. de 99,9 por ciento de pureza. (Secc. *III, 46*). El sulfato ferroso amónico puede utilizarse en trabajos de mediana precisión (secc. *III, 46*).

III, 64. Preparación de dicromato de potasio 0,1 *N*. — El dicromato de potasio p. a., tiene una pureza no menor de 99,9 por ciento *. Se pulveriza finamente, unos 6 g del producto p. a., en un mortero de vidrio o de ágata y se calienta, en una estufa de aire, durante 30-60 minutos, a 140-150° C. Se deja enfriar en un desecador. Se pesa, en un pesafiltro, al miligramo, aproximadamente 4,9 g del dicromato de potasio seco y se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 1 litro (secc. *II, 6 A - III*), empleando un embudo pequeño para evitar pérdidas. Se disuelve la sal con agua, se lleva a volumen y se homogeniza. También puede ponerse un poco más de 4,9 g de dicromato de potasio, en un pesafiltro, y pesar al 0,1 miligramo. Se pasa la sal a un matraz aforado de 1 litro y, de nuevo se pesa el pesafiltro. Se disuelve la sal en agua, se lleva a volumen y se homogeniza.

Se calcula la normalidad exacta de la solución obtenida, dividiendo el peso del dicromato de potasio empleado para 1 litro, por el equivalente gramo del dicromato de potasio (49,035 g). Puede prepararse una solución exactamente 0,1000 *N*, pesando 4,904 g de la sal, disolviéndola y llevando a volumen, en un matraz aforado de 1 litro.

---

* Si se requiere una pureza mayor, o si tan sólo se dispone de sal de calidad pura o comercial o si se duda de la pureza de la sal, se la puede purificar por el método siguiente: se prepara una solución concentrada de la sal, en agua caliente y se filtra. Los cristales que se separan por enfriamiento se filtran (Secc. *II, 12 A*) y se secan por succión. Se efectúa otra recristalización. Los cristales purificados se secan a 180 - 200° C, se pulverizan en un mortero, de vidrio o de ágata, de nuevo se secan a 140 - 150°C hasta constancia de peso.

III, 65. Valoración de la solución de dicromato de potasio con hierro. — Como práctica, puede valorarse, el dicromato de potasio 0,1 *N* preparado según la sección anterior. La solución de sal ferrosa, a partir de hierro, se prepara por el método descripto en la secc. *III, 48, técnica C*, con 0,2 g, pesado al 0,1 miligramo, de alambre de hierro p.a. También puede emplearse un frasco equipado con válvula de Bunsen (Fig. 82); se desaloja el aire, del frasco, con dióxido de carbono. Se titula, inmediatamente, la solución fría (20 - 25° C), con solución de dicromato empleando, como indicador, difenilaminsulfonato de sodio o ácido *N*-fenilantranílico. Si se usa 6 - 8 gotas de difenilaminsulfonato de sodio como indicador, se agregan 5 ml de ácido fosfórico siruposo; se titula lentamente con solución de dicromato, agitando bien, hasta que el color verde puro vire a verde gris. Entonces, se agrega la solución de dicromato, gota a gota, hasta que aparezca el tinte azul violeta, que persiste aun agitando. Si se emplea el ácido *N*-fenilantranílico, se agregan 200 ml de ácido sulfúrico 2 *N* y 0,5 ml del indicador; se titula con la solución de dicromato, agitando, hasta que el color vire de verde a rojo violeta. Se repite la valoración con otras dos porciones similares de hierro.

Se calcula la normalidad de la solución de dicromato de potasio.

$$1 \text{ ml de } K_2Cr_2O_7\ N \cong 0{,}055\,84 \text{ g de Fe}$$

NOTA. Para trabajos que sólo requieren una mediana precisión, puede emplearse para la valoración, sulfato ferroso amónico p.a. Se prepara una solución aproximadamente 0,1 *N*, pesando al miligramo, aproximadamente 9,8 g de la sal y disolviéndola en 200 ml de ácido sulfúrico al 5 por ciento, en un matraz aforado de 250 ml, llevando a volumen con agua y homogeneizando (secc. III, 48, técnica E). Esta solución se titula, lentamente, con la solución de dicromato, empleando como indicador difenilaminsulfonato de sodio, ácido *N*-fenilantranílico, o ferroin.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE DICROMATO DE POTASIO

III, 66. Determinación de hierro ferroso. — Como práctica, se puede determinar el tanto por ciento de hierro ferroso, en el sulfato ferroso cristalizado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, de preferencia de calidad p. a.

Se pesa, al miligramo, unos 14 g de cristales de sulfato ferroso, se disuelven en 450 ml de ácido sulfúrico, al 5 por ciento, en un matraz aforado de 500 ml, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. Se titulan porciones de 25 ml con dicromato de potasio valorado 0,1 *N*, empleando, como indica-

dores internos, difenilaminsulfonato de sodio (I)* y ácido *N*-fenilantranílico (II), y, como indicador externo, ferricianuro de potasio.

Se agregan 8 gotas (0,4 ml), del indicador (I), difenilaminsulfonato de sodio, 200 ml de ácido sulfúrico al 2,5 por ciento y 5 ml de ácido fosfórico al 85 por ciento; se titula lentamente, mientras se agita de continuo, con el dicromato valorado, hasta que la solución toma, cerca del punto final, un tinte verde azulado o azul grisáceo. Se continúa la titulación agregando la solución de dicromato, gota a gota, con intervalos de algunos segundos entre gota y gota, hasta que la adición de 1 gota produzca una coloración intensa purpúrea o azul violeta que persiste después de agitación y no es modificada por una nueva adición de dicromato. Se efectúan dos o tres titulaciones, que deben concordar en 0,1 ml.

Si se usa el indicador II), ácido *N*-fenilantranílico, se emplea 0,5 ml. Se agrega unos 200 ml de ácido sulfúrico 2 *N*, y se titula con dicromato de potasio 0,1 *N* hasta que el color vire de verde a verde violeta. Este viraje es nítido a 1 gota. Se efectúan dos o tres titulaciones, que deben concordar en 0,1 ml.

Para la determinación con indicador externo, se toma 25 ml de la solución ferrosa, se agrega 100 ml de ácido sulfúrico *N*- (aproximadamente 2,5 por ciento) y se procede como se detalló en secc. *III, 63*. Como en los casos anteriores, se efectúan tres determinaciones que, excluída la primera titulación, de orientación, deben concordar en 0,1 ml.

Se comparan los volúmenes promedios de la solución de dicromato consumida, en las tres titulaciones, con indicadores diferentes. No deben diferir en más de 0,1 ml. Se calcula el tanto por ciento de hierro ferroso en la muestra de sulfato ferroso analizada.

$$1 \text{ ml de } K_2Cr_2O_7 \; N \cong 0{,}055\,84 \text{ g de Fe}$$

III, 67. Determinación del hierro total en una sal soluble de hierro. *Hierro en sulfato férrico amónico.*—Se pesa, al miligramo, aproximadamente 12 g de alumbre férrico p. a., $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$, se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se disuelve agua que contenga unos 50 ml de ácido sulfúrico 2 *N* (aproximadamente 5 %), se lleva a volumen con agua y se homogeniza.

De los diversos métodos que se pueden emplear para la reducción del hierro férrico, el del cloruro estannoso es muy conveniente y, además, es un caso que pone de manifiesto las ventajas

* O bien difenilamina o difenilbencidina; debe usarse 3 gotas de la solución al 1 por ciento, en ácido sulfúrico concentrado.

del empleo de la solución del dicromato en presencia de ácido clorhídrico (secc. *III, 46*).

Se toma 25 ml de la solución del alumbre férrico y se reduce con solución de cloruro estannoso (secc. *III, 51 A*). Se agregan 200 ml de ácido sulfúrico al 2,5 por ciento, 5 ml de ácido fosfórico siruposo y 0,3 - 0,4 ml de difenilaminsulfonato de sodio * como indicador. Se titula, lentamente y agitando, con dicromato de potasio 0,1 *N*, hasta coloración permanente azul violeta. Se efectúan dos titulaciones más, que deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula el tanto por ciento de hierro en la muestra de alumbre férrico.

III, 68. Determinación de hierro total en un mineral de hierro. — Se puede usar el mineral de hierro mencionado en la secc. *III, 53*. Se pesa, al miligramo, unos 2,0 g del mineral de hierro, se disuelve en ácido clorhídrico diluído y se opera como se describió en la secc. *III, 53,* hasta llegar a obtener la solución homogenizada en el matraz aforado de 250 ml. Se toma 50 ml de esta solución, se calienta a ebullición y se reduce el hierro férrico por el método del cloruro estannoso (secc. *III, 51 A*). Se valora como se detalló en la sección anterior. Efectúanse tres titulaciones, que deben concordar en 0,1 ml y se promedian los resultados obtenidos.

Se calcula el tanto por ciento de hierro en la muestra del mineral analizado.

También se puede tomar 50 ml de la solución preparada anteriormente, diluir a unos 75 ml y reducir con el *reductor de plata* (secc. *II, 39 C,* Fig· 76). Se pasa la solución por el reductor de plata a una velocidad de unos 25 ml por minuto y se recoge la solución en un vaso de precipitados de 600 ml. Se lava la plata seis veces con porciones de 25 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 10) ; cuando la primera porción ha descendido a un nivel de unos 5 mm por arriba de la columna de plata, se cierra la llave, se agrega una nueva porción, y así se continúa hasta terminar con los lavados. Se titula la solución con dicromato de potasio, empleando como indicador ácido *N*-fenilantranílico o difenilaminsulfonato de sodio; si se usa este último indicador, se agrega 5 ml de ácido fosfórico al 85 por ciento. Se efectúan, por separado, tres titulaciones, que deben concordar en 0,1 ml y se toma el promedio de los resultados. El blanco del indicador puede ser de hasta 0,05 ml; en trabajos de precisión, se lo debe determinar.

Se calcula por ciento de hierro en la muestra de mineral de hierro analizado.

* También, puede emplearse, como indicador, 3 gotas de solución de difenilamina o de difenilbencidina al 1 por ciento en ácido sulfúrico concentrado.

III, 69. Determinación de hierro ferroso y férrico en un mineral de hierro. — Como práctica de este análisis se puede emplear hierro espático * u otro mineral de hierro. Primero se determina el hierro total por el método descripto en la sección precedente.

El hierro ferroso se determina de la manera siguiente: se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,4 g. de muestra del mineral de hierro, finamente pulverizada, y se pasa a un frasco equipado con tubos, como la piseta; se desaloja el aire con dióxido de carbono. Se destapa el frasco para verter, en él, 30 ml de ácido clorhídrico (1 + 1) y se lo tapa nuevamente con el tapón de goma que lleva los tubos; se calienta, mientras se hace pasar una corriente lenta de dióxido de carbono, hasta que el mineral esté totalmente atacado. En muchos casos suele quedar un residuo blanquecino de sílice. Se enfría, sin interrumpir la corriente de dióxido de carbono; se lavan los tubos y el cuello del recipiente con agua destilada fría, libre de aire, recogiéndose los lavados en el mismo recipiente; se diluye con 200 ml de ácido sulfúrico al 2,5 por ciento (que se ha preparado con agua libre de aire), se agregan 5 ml de ácido fosfórico siruposo y, como indicador, 0,3 - 0,4 ml de difenilaminsulfonato de sodio, y se titula, lentamente y agitando, con dicromato de potasio, 0,1 *N* hasta coloración permanente azul violeta. También se puede usar, como indicador, 1 ó 2 gotas de ferroin, no siendo necesaria la adición de ácido fosfórico. Se repite, la determinación, con otras dos porciones de la muestra del mineral.

Se calcula, el tanto por ciento del hierro total y del hierro ferroso, en el mineral. La diferencia entre esos dos valores da el tanto por ciento de hierro férrico.**

III, 70. Determinación de cromo en una sal crómica. — *Consideraciones generales.* Las sales crómicas en solución se oxidan a dicromatos, calentando a ebullición, con exceso de solución de persulfato en presencia de una pequeña cantidad de nitrato de plata (catalizador). El persulfato remanente, después de terminada la oxidación se destruye, por ebullición durante un corto tiempo. El dicromato de la solución resultante se determina, por retorno, agregando un volumen conocido en exceso, de solución valorada de sulfato ferroso amónico y titulando el exceso con dicromato de potasio 0,1 *N*.

Como práctica puede determinarse el tanto por ciento de cromo en alumbre de cromo p. a., $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24\ H_2O$.

Técnica. Se pesa, al miligramo, unos 2,5 g de alumbre de

* Ver nota a III, 53.
** Corrientemente, el resultado del análisis se expresa en óxido férrico (Fe_2O_3) y en óxido ferroso (FeO). *(N. del T.)*

cromo y se disuelve en 50 ml de agua destilada. Se agregan 20 ml de solución de nitrato de plata 0,1 N y 50 ml de una solución de persulfato de amonio o de potasio al 10 por ciento. La solución se hierve suavemente usando vidrio de reloj para evaporaciones rápidas *speedyvap Fisher*, durante 20 minutos. Se enfría y se diluye a 250 ml en un matraz aforado. Se homogeniza. Se pipetea 50 ml de la solución y se agregan 50 ml de solución de sulfato ferroso amónico 0,1 N (secc. *III, 48, técnica* E), 200 ml de ácido sulfúrico 2 N y, como indicador, 0,5 ml de ácido N-fenilantranílico. Se titula el exceso de la sal ferrosa con dicromato de potasio 0,1 N hasta que el color vire de verde a rojo violeta.

La solución de sulfato ferroso amónico se valora con el dicromato de potasio 0,1 N, empleando como indicador ácido N-fenilantranílico (secc. *III, 66*). Se calcula el volumen de la solución ferrosa que fué oxidada por el dicromato proveniente del alumbre de cromo y, con este valor, el tanto por ciento de cromo en la muestra de alumbre de cromo.

$$1 \text{ ml de } Fe^{++} N \cong 0{,}017\,34 \text{ g de Cr}$$

III, 71. Determinación de cromo en una cromita. — *Consideraciones generales.* Para pasar a solución el cromo de la muestra de cromita ($FeO.Cr_2O_3$), mineral muy refractario, se disgrega por fusión con un exceso de peróxido de sodio:

$$2\,FeCr_2O_4 + 7\,Na_2O_2 = 2\,NaFeO_2 + 4\,Na_2CrO_4 + 2\,Na_2O$$

Tomando con agua el producto de la fusión, se disuelve el cromato de sodio y el hierro queda insoluble como óxido hidratado de hierro:

$$NaFeO_2 + 2\,H_2O = Na\,OH + Fe(OH)_3$$
$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH$$

El exceso de peróxido de sodio se descompone por ebullición de la solución alcalina. Se diluye la solución y se filtra para separar el precipitado de óxido férrico hidratado; el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico, se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de sulfato ferroso amónico, y se titula el exceso de sal ferrosa, con solución valorada de dicromato de potasio.*

$$2\,Na_2Cr\,O_4 + 2\,HCl = Na_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl + H_2O$$
$$Na_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 14\,HCl = 2\,CrCl_3 + 2\,NaCl + 2\,Fe_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 2\,FeCl_3 + 7\,H_2O$$

---

*
$$2\,Cr\,O_4^{--} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$
$$6 \times \quad Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{++} \rightleftharpoons Cr^{+++} + 6\,Fe^{+++} + 7\,H_2O$$

(N. del T.)

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,5 g de la muestra muy finamente pulverizado (porfirizada)*, y se pasa a un crisol de níquel o de porcelana, de paredes gruesas, se agrega 4 g de peróxido de sodio y se mezcla bien, mediante una varilla de vidrio. Se quita el polvo que queda adherido a la varilla, removiendo con la misma varilla 1 g, aproximadamente, de peróxido de sodio; se cubre la mezcla que se encuentra en el crisol con el peróxido empleado para limpiar la varilla. Se cubre el crisol con su tapa y se calienta suavemente, bajo campana, con llama pequeña, hasta que la masa casi llegue a fundir (unos 10 minutos;) se calienta a fusión y se le mantiene fundida durante 10 minutos más, a una temperatura del rojo sombra. Se deja enfriar y, cuando se ha formado una costra sólida, se agrega 4 g más de peróxido de sodio y, de nuevo, se funde la mezcla a una temperatura del rojo cereza, durante 10 minutos. Se deja enfriar el crisol y se lo coloca en un vaso de precipitados Pyrex de 600 ml que contiene una pequeña cantidad de agua destilada. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj (o con un *speedyvap Fisher*), se agrega una cantidad pequeña de agua caliente y, después que ha terminado la reacción violenta, se retira el crisol y se lo lava a fondo, recogiéndose los lavados en el mismo vaso. Se hierve la solución durante 30 minutos, manteniendo el vaso tapado (para descomponer el peróxido de sodio), se agrega 250 mililitros de agua a ebullición y se deja sedimentar el precipitado. Se filtra por papel de filtro endurecido, de 15 cm, o bien, por crisol filtrante de vidrio **, y se lava el residuo, con agua a ebullición, hasta eliminación del cromato. El residuo debe ser totalmente soluble en ácido clorhídrico concentrado; no deben quedar partículas negras. Si así no fuera, la disgregación no ha sido total y, la determinación, debe comenzarse de nuevo. Se evapora el filtrado hasta unos 200 ml, se enfría, se agrega, con cuidado, ácido sulfúrico 9 *N* hasta reacción ácida. Se enfría, se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeniza. Se pipetea 50 ml de esta solución, se agregan 50 ml de sulfato ferroso amónico 0,1 *N* (secc. *III, 48, técnica E*), 200 ml de ácido sulfúrico 2 *N* y, como indicador, 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico. Se titula con dicromato de potasio 0,1 *N* hasta que el color vire de verde a rojo violeta. También, se puede tomar 50 ml de la solución, agregar 50 ml de sulfato ferroso amónico 0,1 *N*, 5 ml de ácido fosfórico siruposo y, como indicador, 0,4 ml de difenilaminsulfonato de sodio; se diluye a 200 ml y se titula con dicromato de

* Una muestra apropiada para esta determinación es la "Chrome Iron Ore, No. 49 G" de Ridsdale (una Analysed Samples for Students).

** Si se emplea crisol filtrante no es necesario agregar más de 150 ml de agua a ebullición; se evita, así, la concentración posterior.

potasio 0,1 *N* hasta que el color vire de verde a azul violeta. Se repite la valoración; las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

La solución de sulfato ferroso amónico se debe valorar titulándola con dicromato de potasio 0,1 *N*, usando el mismo indicador que en la valoración anterior.

Se calcula el volumen de la solución ferrosa oxidada por el dicromato que proviene de la cromita y, con este valor, el tanto por ciento de cromo en la muestra de cromita analizada.

$$1 \text{ ml de } Fe^{++}\,N \cong 1 \text{ ml de } K_2Cr_2O_7\,N \cong 0{,}025\,34 \text{ g de } Cr_2O_3 \cong \cong 0{,}017\,34 \text{ g de Cr.}$$

III, 72. Determinación de manganeso en acero o en mineral de manganeso. Método de Pattinson. — *Consideraciones generales.* Cuando una solución que contiene sales de hierro, cinc y manganeso, se trata con agua de bromo y carbonato de calcio, todo el manganeso precipita al estado tetravalente como manganito (por ejemplo $ZnO \cdot MnO_2$). El precipitado se disuelve en un volumen conocido de solución valorada de sulfato ferroso amónico, en exceso, y, el exceso, se titula, con solución valorada de dicromato de potasio *.

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

Técnica. Se pesan, al mg, unos 2,5 g del acero ó 1 g del mineral de manganeso ** y se disuelve en 50 ml de ácido clorhídrico concentrado, en un vaso de precipitados, tapado. Se oxida con unos ml de ácido nítrico y se evapora, a pequeño volumen, para eliminar el exceso de ácido. Se filtra, si fuera necesario, por un crisol filtrante de vidrio, se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeniza. Se toma 50 ml de la solución y se pasa a un vaso de precipitados de 1 litro, se agregan 30 ml de soluciones de cloruro de zinc al 3 por ciento y, en pequeñas porciones, carbonato de calcio puro pulverizado, hasta casi neutralizar la solución, pero que aún permanezca límpida. Se agregan 100 ml de agua saturada de bromo y más carbonato de calcio, agitando, hasta que haya un exceso sin disolver de aproximadamente 1 g. Se agrega 700 ml de agua a ebullición, se agita bien, y se deja en reposo durante unos pocos minutos, para que el precipitado sedimente. Si la solución sobrenadante es violeta, debido al ácido permangánico, se agrega 1-2 gotas de alcohol, se hierve hasta decoloración y

---

*

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 2\,H_2O$$

$$2 \times \quad Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$

$$MnO_2 + 2\,Fe^{++} + 4\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Fe^{+++} + 2\,H_2O$$

(N. del T.)

** Son muestras convenientes "Steel, Nº 21" y "Pyrolusite (MnO_2) Ore Nº 18" de Ridsdale (Analysed Samples for Students) o, las del Bureau of Analysed Samples, "Carbon Steel, Nº 161" y "Mang. Ore, Nº 176" (British Chemical Standards).

se deja sedimentar nuevamente. Se filtra por papel de filtro endurecido, grande; conviene filtrar por succión, manteniendo el papel de filtro con un cono para filtración Whatman (endurecido, nº 51). Se lava el precipitado por decantación, cuatro veces, empleando 300 ml de agua caliente cada vez. Se pasa el precipitado al filtro, se lava bien el vaso, sin que sea necesario pasar todo el precipitado que adhiere al vaso, se lava el precipitado con agua caliente hasta que el filtrado no haga virar a azul el papel reactivo almidón-yoduro de potasio. Se pasa el papel de filtro, con el precipitado, al vaso original, se agregan 50 ml de sulfato ferroso amónico, recién valorado, 0,1 N, y 50 ml de ácido sulfúrico 9 N. Se agita hasta que el precipitado esté totalmente disuelto. Se titula el exceso de sal ferrosa con dicromato de potasio 0,1 N. Se repite la determinación con otras dos porciones de 50 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de manganeso en la muestra.

$$1 \text{ ml de } K_2Cr_2O_7\ N \cong 0{,}027\,47 \text{ g de Mn}$$

Para la titulación potenciométrica, en solución de pirofosfato, con solución valorada de permanganato de potasio, ver secc. *VI, 12*; esta titulación es uno de los mejores métodos para la determinación volumétrica de manganeso.

OXIDACIONES CON SULFATO CÉRICO. CERIMETRÍA

III, 73. Consideraciones generales. — El sulfato cérico es un oxidante poderoso; su potencial normal de oxidación, en ácido sulfúrico 1-8 N a 25° C, es $1{,}43 \pm 0{,}05$ (secc. *I, 46*). Se usa sólo en solución ácida, de preferencia 0,5 N o mayor; en soluciones neutras o alcalinas, se forman sales céricas básicas o percéricas respectivamente. La solución tiene un color amarillo intenso y, en soluciones calientes que no sean demasiado diluídas, puede reconocerse el punto final sin emplear indicador; en tal caso debe efectuarse una corrección por el blanco y, por eso, es preferible agregar un indicador apropiado. Se debe hacer notar, que la coloración de las soluciones céricas es menos intensa que la de las soluciones de permanganato, y además, la titulación, con un oxalato, no se efectúa fácilmente (secc. *III, 76*).

Las ventajas del empleo de soluciones valoradas de sulfato cérico como oxidante, son:

1. Son estables durante largo tiempo. No necesitan ser protegidas de la luz y hasta pueden ser hervidas durante un corto tiempo sin alteración apreciable. Son estables en soluciones de ácido sulfúrico, cuyas concentraciones sean de 10-40 ml de ácido sulfúrico concentrado por litro. La estabilidad de una solución ácida de sulfato cérico es superior a la del permanganato.

2. Puede emplearse en la determinación de reductores, en presencia de una concentración elevada de ácido clorhídrico (diferencia valiosa con respecto al permanganato de potasio, secc. *III, 46*).

3. La solución 0,1 *N*, no es demasiado coloreada como para dificultar la lectura en las buretas y otros aparatos volumétricos.

4. Se ha admitido en forma general, desde un principio, que la reacción implica un simple cambio de valencia:

$$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$$

por eso, el equivalente gramo de una sal cérica es un mol. Por el contrario, con permanganato, pueden obtenerse diversos productos de reducción, según sean las condiciones experimentales.

En un estudio efectuado por G. F. Smith y Getz (1938), sobre los potenciales normales de oxidación-reducción del sistema cérico-ceroso, en presencia de concentraciones variables de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico se han obtenido los resultados siguientes:

Concentración de ácido	*Potencial normal de oxidación-reducción (voltios)*		
N	H_2SO_4	HNO_3	$HClO_4$
1	1,44	1,61	1,70
2	1,44	1,62	1,71
4	1,43	1,61	1,75
6	—	—	1,82
8	1,42	1,56	1,87

Como el potencial normal de oxidación-reducción varía considerablemente con el ácido empleado y tan solo débilmente con la concentración, estos autores llegan a la conclusión de que tales resultados permiten confirmar la hipótesis de que existen, en solución, los siguientes equilibrios:

$$\frac{[Ce(SO_4)_4^{----}]}{[Ce^{++++}] \times [SO_4^{--}]^4} \cdot \frac{[Ce(NO_3)_6^{--}]}{[Ce^{++++}] \times [NO_3^{-}]^6} \cdot \frac{[Ce(ClO_4)_6^{--}]}{[Ce^{++++}] \times [ClO_4^{-}]^6}$$

No se conocen aun los valores de las constantes de inestabilidad de los distintos iones complejos (secc. *I, 12*); pero parecería que el equilibrio iónico, por ejemplo, del sulfato cérico, en presencia de concentraciones de ácido sulfúrico, en exceso del requerido para evitar la hidrólisis, se puede representar por:

$$H_4 [Ce(SO_4)_4] \rightleftharpoons 4 H^+ + [Ce(SO_4)_4]^{----} \rightleftharpoons 4 H^+ + Ce^{++++} + 4 SO_4^{--}$$

Por eso, la reacción que se produce con un reductor, en par-

ticular, para el sulfato cérico en solución de ácido sulfúrico, que ha sido muy estudiada, se puede considerar como:

$$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$$

Teniendo en cuenta la existencia de tales aniones complejos, G. F. Smith denomina al ácido complejo: *ácido sulfatocérico,* y a la sal de amonio, que en un principio se le atribuyó la fórmula $Ce(SO_4)_2 . 2(NH_4)_2SO_4 . 2H_2O$, la denomina sulfatocerato tetraamónico, $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4] . 2H_2O$. Sin embargo, en forma abreviada, se denominará en esta obra, sulfato cérico, al reactivo empleado aun en presencia de un exceso de ácido sulfúrico.

5. El ion ceroso es incoloro (compárese el ion manganoso incoloro que proviene del permanganato, y el ion crómico verde del dicromato de potasio).

6. El sulfato cérico es un oxidante que puede emplearse en muy distintos casos. Se lo puede emplear en la mayoría de las titulaciones en que se usa permanganato y, también en otras determinaciones.

7. Los indicadores que se han usado en las titulaciones con sulfato cérico son los siguientes: difenilamina, difenilbencidina, difenilaminsulfonato de sodio (empleando cualesquiera de estos tres indicadores, debe haber en la solución ácido fosfórico), erioglaucina, verde de erio, xilenocianol FF, ferroina y ácido *N* fenilantranílico. Los dos últimos indicadores dan virajes más nítidos y resulta fácil establecer el punto final; además, no es necesaria la adición de ácido fosfórico.

8. Las soluciones de sulfato cérico se pueden valorar fácilmente con óxido arsenioso, hierro puro, ferrocianuro de potasio anhidro, tiosulfato de sodio anhidro y, también, soluciones ferrosas e, indirectamente, con oxalato de sodio (secc. *III, 76*).

Se pueden preparar fácilmente soluciones de sulfato cérico disolviendo sulfato cérico puro, o sulfato cérico amónico que es más soluble, $Ce(SO_4)_2 . 2(NH_4)_2SO_4 . 2H_2O$ (más correctamente denominado sulfatocerato tetraamónico, $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4] . 2H_2O$) en ácido sulfúrico diluído. Estos reactivos son relativamente caros. El nitrato cérico amónico, más correctamente denominado hexanitratocerato amónico, $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, técnico, no es caro; se obtiene un producto de una pureza superior al 99 por ciento efectuando dos recristalizaciones en ácido nítrico caliente, diluído (1 + 3), en presencia de una cantidad pequeña de nitrato de amonio y, después, secando los cristales a 80-85°C. Para muchos usos, una sola cristalización es suficiente y el producto tiene una pureza de 93-95 por ciento. El rendimiento, en producto purificado, es de alrededor del 60 por ciento. El nitrato cérico amónico purificado disuelto en ácido sulfúrico 2 *N* puede reemplazar, en muchos casos, el sulfato céri-

co. La transformación del hexanitrocerato de amonio en sulfato cérico, evaporando con ácido sulfúrico concentrado, es una operación sencilla y, el sulfato cérico que resulta puede disolverse en caliente, en ácido sulfúrico 2 *N*. Es preferible efectuar esta transformación, para evitar cualquier interferencia posible del ion nitrato. Para preparar cantidades pequeñas, como 500 ml, ó 1 litro de sulfato cérico 0,1 *N*, conviene disolver el nitrato cérico amónico purificado, en agua, agregar un exceso de solución de hidróxido de amonio diluído, separar, por filtración, mediante embudo filtrante de vidrio, el hidróxido cérico precipitado, lavar bien con agua para eliminar el nitrato de amonio y disolver el precipitado en ácido sulfúrico 2-4 *N*, caliente; la transformación del nitrato cérico amónico en sulfato cérico mediante esta técnica, es prácticamente cuantitativa. Este procedimiento sencillo constituye un método fácil y barato para preparar una solución de sulfato cérico aproximadamente 0,1 *N*.

III, 74. Preparación de sulfato cérico 0,1 *N*. — *Método A.* Se recristaliza 125 g de nitrato cérico amónico, técnico, calentándolo, hasta disolución total, con 100 ml de ácido nítrico diluído (1 + 3 en volumen) y 40 g de nitrato de amonio. Si fuera necesario se filtra la solución hirviente por embudo filtrante de vidrio. El filtrado se enfría sobre hielo. Los cristales formados se separan, por filtración, mediante un embulo filtrante de vidrio, empleando succión y, después, se hace pasar aire (continuando la succión con la trompa de agua) durante 1-2 horas, para eliminar la mayor parte del ácido nítrico. Se seca a 80-85°C, en una estufa de vapor o eléctrica con termorregulador. Se obtienen 80 - 90 g del producto recristalizado, seco, dependiendo el rendimiento, de la pureza del producto comercial. Se puede adquirir, también, nitrato cérico amónico purificado.

Se disuelve, en un vaso de precipitados de 600 ml, unos 28 g de nitrato cérico amónico seco, recristalizado (equivalente gramo = 1 mol = 548,27 g) en 100 ml de agua; se agrega, lentamente y agitando, una solución diluída de hidróxido de amonio, hasta ligero exceso (se requieren unos 60 ml de solución de amoníaco, aproximadamente 2,5 *N*). Se filtra el precipitado de hidróxido cérico, por succión en un embudo filtrante, y se lava cinco veces con porciones de 50 ml de agua, para eliminar el nitrato de amonio; se continúa la succión durante unos 30 minutos más, para eliminar la mayor parte del agua. Se pasa cuanto fuera posible del precipitado, al vaso original y el resto de hidróxido cérico que queda en el filtro se lo disuelve con cuatro porciones de 50 ml de ácido sulfúrico 4 *N*, previamente calentado a unos 60°C (1). Se agregan los lavados del filtro al vaso que contiene el precipitado, y se calienta hasta disolución total. Se

deja enfriar, se pasa la solución a un matraz aforado de 500 ml, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. La solución resultante de sulfato cérico es aproximadamente 0,1 *N* y debe valorarse antes de usarla.

Nota. 1. Los operadores experimentados prefieren dejar percolar por el precipitado, las cuatro porciones de 50 ml de ácido sulfúrico 4 *N*, a 60°C, sin aplicar succión. En esta forma, todo el precipitado se habrá disuelto al agregar la cuarta porción de ácido. Se consigue así, una transformación casi cuantitativa del nitrato cérico amónico en sulfato cérico. El filtrato se deja enfriar y se diluye a 500 ml.

Para preparar volúmenes mayores de solución de sulfato cérico se puede seguir la siguiente técnica: En una cápsula de evaporación Pyrex o en un vaso de precipitados bajo, "Baco", se evaporan, casi a sequedad, con un exceso de ácido sulfúrico concentrado (48 ml), 55,0 g de nitrato cérico amónico, seco. El sulfato cérico, así obtenido, se disuelve en ácido sulfúrico 2 *N* (28 ml de ácido sulfúrico concentrado a 500 ml de agua), se pasa a un matraz aforado de 1 litro, se lleva casi a volumen con ácido sulfúrico 2 *N*. se completa, hasta el enrase, con agua destilada y se homogeneiza.

Método B. El mol y, también, el equivalente gramo del sulfato cérico, $Ce(SO_4)_2$, es 333,25 g, y el del sulfato cérico amónico (sulfatocerato tetraamónico), $(NH_4)_4 [Ce(SO_4)_4 . 2 H_2O$, es 632,57 g.

Se pesa 35 - 36 g de sulfato cérico puro y se pasa a un vaso de precipitados de 600 ml; se agrega 56 ml de ácido sulfúrico (1 + 1) y mientras se agita y se calienta suavemente, se va agregando agua hasta disolver totalmente la sal. Se pasa la solución a un matraz aforado con tapa de vidrio esmerilado y, cuando está fría, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza.

Método C. Se disuelve 64 - 66 g de sulfato cérico amónico en una solución de 28 ml de ácido sulfúrico concentrado en 500 ml de agua. Se pasa a un matraz aforado de 1 litro, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza.

III, 75. Valoración de soluciones de sulfato cérico. — *Consideraraciones generales.* — El método más seguro para valorar soluciones de sulfato cérico es con óxido arsenioso puro. Como la reacción entre el sulfato cérico (ácido sulfatocérico) y el óxido arsenioso es muy lenta, a temperatura ambiente, es necesario agregar como catalizador, un vestigio de tetróxido de osmio. *

* La reducción del ion cérico por el ion arsenioso es también catalizada por el yodo. (*N. del T.*)

Se disuelve el óxido arsenioso en solución de hidróxido de sodio, se acidifica con ácido sulfúrico diluído, se agrega 2 gotas de solución de ácido "ósmico * y el indicador; la solución resultante se titula con la solución de sulfato cérico hasta viraje nítido. Como ya se indicó (secc. *II, 73*), los indicadores más satisfactorios son: (I) sulfato de triortofenantrolina ferroso, o ferroin, ** 0,025 *M* (1 ó 2 gotas), y (II) ácido *N* fenilantranílico *** 0,005 *M* (0,5 ml.) Los cambios de color son respectivamente: (I) rojo anaranjado a azul muy pálido, y (II) verde amarillento a purpúreo. ****

$$As_2O_3 + 6\,NaOH = 2\,Na_3\,AsO_3 + 3\,H_2O$$

$$2\,Na_3AsO_3 + 3\,H_2\,SO_4 = 2\,H_3\,As\,O_3 + 3\,Na_2\,SO_4$$

$$H_3AsO_3 + 2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O = H_3AsO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2\,SO_4$$

o bien:

$$[Ce(SO_4)_4]^{4-} + AsO_3^{3-} + H_2O = 2\,Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 8\,SO_4^{2-}$$

Existen además otros cuatro métodos directos para valorar las soluciones de sulfato cérico, con hierro puro, con ferrocianuro de potasio puro, con tiosulfato de sodio anhidro, puro, y con sulfato ferroso amónico, puro.

Se disuelve en ácido sulfúrico diluído una cantidad conocida de hierro puro y la solución de sulfato ferroso así obtenida, se titula con solución de sulfato cérico: *****

$$2\,FeSO_4 + 2\,Ce(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2\,(SO_4)_3$$

Los mejores indicadores son ferroin y ácido *N*-fenilantranílico. También se obtienen buenos resultados empleando erioglaucina (0,5 ml de una solución al 0,1 %) ; el viraje es de amarillo verdoso a rosado. Si se usa verde de erio (0,5 ml de una solución al 0,1 %), el cambio de color, en el punto final, es menos nítido que con erioglaucina. Si no se requiere gran exactitud, puede emplearse, sulfato ferroso amónico para efectuar

---

* La *solución de "ácido ósmico"* (o solución de tetróxido de osmio 0,01 *M*) se prepara disolviendo 0,1 g de tetróxido de osmio en 40 ml de ácido sulfúrico 0,1 *N*.

** La solución de *ferroin*, $(C_{12}H_8N_2)_3\,Fe\,SO_4$, 0,025 *M* se puede adquirir, o bien prepararla, disolviendo 1,485 g de ortofenantrolina, monohidrato, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, en 100 ml de sulfato ferroso, 0,025 *M* (0,695 g de sulfato ferroso, $Fe\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$, en 100 ml de agua).

*** Se disuelve 1,07 g de ácido *N* fenilantranílico en 20 ml de solución de carbonato de sodio, al 5 por ciento, y se diluye a 1 litro.

****
$$As_2O_3 + 6\,OH^- \rightleftharpoons 2\,As\,O_3^{---} + 3\,H_2O$$
$$As\,O_3^{---} + 6\,H^+ \rightleftharpoons As^{+++} + 3\,H_2O$$
$$2 \times \quad Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$$
$$As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{2\,Ce^{++++} + As^{+++} \rightleftharpoons 2\,Ce^{+++} + As^{5+}}$$

(N. del T.)

*****
$$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$$
$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \varepsilon$$
$$\overline{Ce^{++++} + Fe^{++} \rightleftharpoons Ce^{+++} + Fe^{+++}}$$

(N. del T.)

la valoración (ver indicaciones en el último parágrafo de la secc. *III, 46*).

El ferrocianuro de potasio puede obtenerse fácilmente puro y anhidro, y posee la ventaja de tener un peso molecular alto (368,34). La reacción es la siguiente: *

$$2\,K_4[Fe(CN)_6] + 2\,Ce(SO_4)_2 = 2\,K_3[Fe(CN)_6] + Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

Se pueden emplear como indicadores el ácido *N*-fenilantranílico y la erioglaucina, pero no la ferroina, porque forma un precipitado oscuro con el ferrocianuro.

El tiosulfato de sodio anhidro, puro (secc. *III, 101*), se prepara fácilmente partiendo del pentahidrato p.a. Su empleo, en la valoración de soluciones de sulfato cérico, se basa en las reacciones siguientes:

$$2\,Ce^{++++} + 2\,I^- = I_2 + 2\,Ce^{+++}$$
$$I_2 + 2\,S_2O_3^{--} = 2\,I^- + S_4O_6^{--}$$

Después de agregar un exceso de solución de yoduro de potasio y una pequeña cantidad de solución de almidón, se titula con sulfato cérico; el punto final corresponde a la aparición de una coloración azul. Es importante que se sigan cuidadosamente todos los detalles experimentales que se darán más adelante para obtener resultados más precisos.

La valoración directa de las soluciones de sulfato cérico, con oxalato de sodio, en ácido sulfúrico diluído, en caliente, se efectúa mejor por potenciometría (Capítulo VI); muchos indicadores de oxidación-reducción se oxidan antes de alcanzar el punto de equivalencia. Se da una técnica de valoración indirecta en la secc. *III, 76*.

Técnica A.—Valoración con óxido arsenioso.—Se pesa al 0,1 mg aproximadamente 0,250 g de óxido arsenioso p.a., secado previamente a 105 - 110°C durante 1 - 2 horas y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml o a un frasco cónico de 350 ml. Se agrega 20 ml de solución de hidróxido de sodio al 5 por ciento y se calienta suavemente hasta que el óxido arsenioso se haya disuelto *totalmente* (1). Se enfría a temperatura ambiente y se agregan 100 ml de agua, 25 ml de ácido sulfúrico (1 + 5), 3 gotas de solución de tetróxido de osmio 0,01 *M* (0,25 g de tetróxido de osmio disueltos en 100 ml de ácido sulfúrico 0,1 *N*) y, como indicador, 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico (0,5 ml de erioglaucina, ó 1 - 2 gotas de ferroina). Se titula con la solución de sulfato cérico 0,1 *N* hasta viraje nítido del color (ver *consideraciones*

---

*
$$Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$$
$$[Fe(CN)_6]^{----} + \varepsilon \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{---}$$
$$\overline{Ce^{++++} + [Fe(CN)_6]^{----} \rightleftharpoons Ce^{+++} + [Fe(CN)_6]^{---}}$$

(*N. del T.*)

generales III, 75). Se repite la valoración con otras dos porciones de pesos aproximadamente iguales de óxido arsenioso.

Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico (secc. *III, 48, técnica A*).

Nota. 1. Para facilitar la práctica de esta valoración se puede preparar 250 ml de una solución de óxido arsenioso, aproximadamente, 0,1 *N*, y titular 25 ml de esta solución con la solución de sulfato cérico, como se describió antes. Los detalles de la preparación de la solución y el método de cálculo se han dado en la secc. *III, 48, técnica A, nota 1.*

Técnica B. — Valoración con hierro puro. — Se pesa, al 0,1 mg, 0,150 - 0,200 g de alambre de hierro p.a. y, después, se opera como se describió en secc. *III, 48, técnica C.* Se titula la solución de sulfato ferroso resultante con la solución de sulfato cérico empleando cualesquiera de los indicadores mencionados en *consideraciones generales,* III, 75.

Otro método que se emplea incidentalmente es el de reducción con cloruro estannoso: se pesa al 0,1 mg aproximadamente 0,200 g de alambre de hierro p.a. y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml o a un frasco cónico de 350 ml. Se agregan 5 ml de agua y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta la solución hasta que todo el hierro se haya disuelto; luego se lleva a ebullición y se agrega gota a gota, cloruro estannoso 0,5 *N*, recién preparado, mediante una bureta o un embudo de separación, agitando de continuo (secc. *III, 51 A*), hasta que la solución caliente no presente color amarillo, y entonces, se agrega unas cuantas gotas más de la solución de cloruro estannoso. Se enfría, se agrega 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, se diluye la solución con agua fría, libre de aire, hasta 250 ml y se agrega, rápidamente, 10 ml de solución saturada de cloruro mercúrico. Puede formarse, a veces, después de 1 - 2 minutos, un débil enturbiamiento debido al precipitado blanco sedoso de cloruro mercurioso. Si el precipitado es abundante o de color gris, debe repetirse la determinación pues ha habido exceso de cloruro estannoso. Se agrega una o dos gotas de ferroina (ó 0,5 ml de ácido *N* fenilantranílico) y se titula, lentamente, con solución de sulfato cérico hasta que se produzca un viraje nítido de color de rojo a amarillo pálido o verde. También se puede agregar 5 ml de ácido fosfórico siruposo y 0,5 ml de difenilaminsulfonato de sodio y titular, entonces, con solución de sulfato cérico, agregando esta solución lentamente, cerca del punto final, hasta que la solución adquiera un tinte nítido purpúreo. Se repite la valoración con otras dos porciones de alambre de hierro para análisis.

Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico.

Técnica C.—Valoración con sulfato ferroso amónico.—Como se indicó en la secc. *III, 46*, este método es aconsejable solamente cuando no se requiere gran exactitud o bien, para principiantes. Se prepara una solución de sulfato ferroso aproximadamente, 0,1 *N* (secc. *III, 46, técnica E*). Se pasa 25 ml de esta solución a un frasco cónico, se agregan 25 ml de ásido sulfúrico *N* y la cantidad apropiada de erioglaucina, ferroina o ácido *N*-fenilantranílico (ver *consideraciones generales*, III, 75) ; se titula con solución de sulfato cérico hasta el viraje nítido de color. Se efectúan dos o a lo más tres titulaciones, que deben concordar en 0,1 ml.

También, puede colocarsel a solución ferrosa en la bureta y titular porciones de 25 ml de la solución cérica. Los puntos finales son igualmente nítidos; cuando la solución cérica se ha decolorado, es conveniente agregar lentamente la solución ferrosa.

Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico.

Técnica D.—Valoración con ferrocianuro de potasio anhidro.—Se deshidrata unos 50 g de ferrocianuro de potasio trihidrato p.a., calentando la sal pulverizada, a 100 - 110° C hasta constancia de peso y dejando enfriar en desecador cargado con pequeños trozos de óxido de calcio (cal viva triturada). Se prepara una solución de ferrocianuro de potasio 0,1 *N* disolviendo en agua hervida 18,415 g de la sal anhidra y llevando a volumen en un matraz aforado de 500 ml (1), y homogeneizando la solución según arte.

Se diluye 25 ml de la solución de ferrocianuro con 25 ml de agua, se agregan 50 ml de ácido sulfúrico 4 *N* y, como indicador 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico ó 0,5 ml de erioglaucina, y se titula con la solución de sulfato cérico. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de ferrocianuro; deben obtenerse titulaciones que concuerden en 0,1 ml. Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico.

Optativamente, se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,950 g de ferrocianuro de potasio anhidro; se pasa a un frasco cónico de 350 ml o a un vaso de precipitados de 400 ml se disuelve con 100 ml de ácido sulfúrico 2 *N*; se agrega, como indicador, ácido *N*-fenilantranílico o erioglaucina, y se titula con solución de sulfato cérico. Se repite la valoración con otras dos porciones de aproximadamente igual peso de ferrocianuro de potasio anhidro. Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico.

Nota. 1. El mol y el equivalente gramo del ferrocianuro de potasio, anhidro, es 368,34 g. La solución acuosa es estable durante varios días. Una solución de ferrocianuro de potasio, en ácido sulfúrico 2 *N*, no es estable; pronto se produce una colora-

ción verde azulada y, por eso, se la debe titular dentro de la hora de su preparación.

Técnica E. — Valoración con tiosulfato de sodio anhidro. — Se pesa al 0,1 mg aproximadamente 0,400 g (1) de tiosulfato de sodio anhidro (secc. *III, 101*), se pasa a un frasco cónico de 500 ml, se disuelve en agua y se agregan 0,3 - 0,4 g de yoduro de potasio p.a., 20 ml de solución de almidón al 0,2 por ciento; se diluye a 250 ml, y se titula con solución de sulfato cérico tomándose como punto final, la aparición de un color azul violeta persistente. Se repite la valoración con otras dos porciones similares de tiosulfato de sodio anhidro. Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico.

Nota. 1. También se puede preparar una solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N* pesando 3,953 g de tiosulfato de sodio anhidro (el mol y el equivalente gramo es 158,13 g), disolviéndolo en agua destilada, hervida, y llevando a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se titulan porciones de 25 ml como se indicó anteriormente. Se calcula la normalidad de la solución de sulfato cérico (secc. *III, 4 A*).

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE SULFATO CÉRICO

Prácticamente, todas las determinaciones en que se emplea permanganato de potasio y dicromato de potasio pueden efectuarse con sulfato cérico. Se utilizan los indicadores ya descriptos o bien, en algunos casos en que no se requiere gran exactitud es suficiente el color amarillo pálido producido por el mismo sulfato cérico.

III, 76. Determinación de oxalatos ($H_2C_2O_4$, en ácido oxálico cristalizado). — *Consideraciones generales.* — Esta determinación es una buena práctica para la titulación de oxalatos con solución de sulfato cérico. Se pueden emplear dos métodos. En el primero se agrega la solución de sulfato cérico a la solución caliente de ácido oxálico, acidificada con ácido sulfúrico diluído, hasta que la solución adquiera un color amarillo pálido actuando, de ese modo, la misma solución cérica, como indicador.*

$$H_2C_2O_4 + 2\,Ce(SO_4)_2 = 2\,CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$$

* 2 × $Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$

$C_2O_4^{--} \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 2\,\varepsilon$

$2\,Ce^{++++} + C_2O_4^{--} \rightleftharpoons 2\,Ce^{+++} + 2\,CO_2$

(*N. del T.*)

En el segundo método, se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución cérica a la solución de ácido oxálico; se calienta durante 5 minutos a 50° C para llevar a término la reacción y, después de enfriar, se titula el exceso de sulfato cérico con solución de sulfato ferroso amónico empleando, como indicador, ácido *N*-fenilantranílico o ferroína.

El último método es una técnica excelente para *valorar* soluciones de sulfato cérico. Así, si se titulan soluciones aproximadamente equivalentes (por ejemplo, aproximadamente 0,1 *N)* de sulfato cérico y de sulfato ferroso amónico, se pueden determinar sus concentraciones relativas. Se pesa una cierta cantidad de oxalato de sodio p.a., se disuelve en ácido sulfúrico diluído, se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución de sulfato cérico, se calienta a 50° C durante 5 minutos y, después de enfriar, se titula por retorno con solución de sulfato ferroso amónico, se obtiene, entonces, el volumen de solución de sulfato cérico equivalente al peso de oxalato de sodio empleado. La normalidad de la solución de sulfato cérico se puede calcular fácilmente.

Técnica. — Se pesa al miligramo aproximadamente 3,150 g de ácido oxálico cristalizado, p. a. ($H_2C_2O_4 . 2H_2O$), se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 500 ml. Se homogeneiza. Se toma con pipeta, 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico; se agrega 25 ml de ácido sulfúrico *N*, se calienta a 70 - 80° C, y se titula con el sulfato cérico 0,1 *N* hasta que la solución adquiera una colaboración amarillo pálida. Se determina el blanco, repitiendo la titulación con 50 ml de ácido sulfúrico *N*, calentando a 70 - 80° C y agregando solución de sulfato cérico hasta que la solución tenga el mismo color que en la titulación anterior. Se resta el "blanco" del volumen de sulfato cérico 0,1 *N* consumido en la titulación de la solución de ácido oxálico. Se efectúan otras dos titulaciones de la solución de ácido oxálico; los valores deben concodar en 0,1 - 0,2 ml.

Se calcula el tanto por ciento de $H_2C_2O_4$ en el ácido oxálico cristalizado.

$$1 \text{ ml de } Ce(SO_4)_2)\ N \cong 0{,}045\,02 \text{ g de } H_2C_2O_4$$

Para el segundo método, se prepara una solución aproximadamente 0,1 *N* de sulfato ferroso amónico (secc. *III, 48, técnica E)* con la que se carga la bureta y se titula una mezcla de 25 ml del sulfato cérico 0,1 *N* y 25 ml de ácido sulfúrico *N*, empleando, como indicador, ferroína (1 gota) o ácido *N*-fenilantranílico 0,5 ml). Se toma 25 ml de la solución de ácido oxálico y se pasa a un frasco cónico, se agregan 50 ml de sulfato cérico 0,1 *N y* 50 ml de ácido sulfúrico *N*. Se calienta a 50° C y se

mantiene esta temperatura durante 5 minutos, se enfría y se titula el exceso de sulfato cérico con la solución ferrosa, empleando el mismo indicador que en la primera titulación. Se repite la determinación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de ácido oxálico; las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

Se calcula el volumen del sulfato cérico 0,1 *N* que ha reaccionado con el ácido oxálico y, con este valor, el tanto por ciento de $H_2C_2O_4$ en el ácido oxálico cristalizado.

III, 77. Determinación de hierro en un mineral de hierro. — La técnica a seguir es la que se detalla en la secc. *III, 68,* excepto que, después de la reducción con cloruro estannoso y del agregado de un exceso de solución de cloruro mercúrico, se agregan 200 ml de ácido sulfúrico al 2,5 por ciento y 1 ó 2 gotas de ferroína ó 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico. Se titula, entonces, con sulfato cérico 0,1 *N*.

Se calcula el tanto por ciento de hierro en la muestra de mineral.

Como una variante de la técnica, se prepara la solución del mineral de hierro, en ácido clorhídrico, como se indicó en la secc. *III, 53.* Se toma 50 ml de la solución preparada, se diluye a unos 75 ml y se pasa la solución por el reductor de plata (secc. *II, 39 C*), a una velocidad de unos 25 ml por minuto; se recoge la solución reducida en un vaso de precipitados. Se lava la columna de plata con cinco porciones de unos 25 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 10); se cierra la llave cuando el nivel del líquido ha descendido hasta unos 5 mm por arriba de la parte superior de la columna, antes de agregar una nueva porción. Se lava varias veces las paredes del bulbo superior. Se agregan, inmediatamente, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado a la solución, 2-3 gotas de ferroína ó 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico y se titula con solución valorada de sulfato cérico. Se determina el blanco del indicador tomando un volumen igual de agua, agregando 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y titulando hasta obtener el mismo color.

III, 78. Determinación de nitritos. — *Consideraciones generales.* Se obtienen resultados satisfactorios agregando la solución de nitrito a un volumen conocido, en exceso, de sulfato cérico 0,1 *N* y determinando el exceso de sulfato cérico con solución ferrosa valorada (secc. *III, 58*) *.

$$2\,Ce^{++++} + NO_2^- + H_2O = 2\,Ce^{+++} + NO_3^- + 2\,H^+$$

* $2 \times \quad Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++}$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon$$

$$2\,Ce^{++++} + NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons 2\,Ce^{+++} + NO_3^- + 2\,H^+$$

El equivalente gramo del nitrito, en esta valoración, es medio mol. *(N. del T.)*

Como práctica, se puede determinar el tanto por ciento de NO^-_2 en nitrito de potasio o la pureza del nitrito de sodio, preferentemente de calidad p. a.

Técnica. Se pesa, al miligramo, aproximadamente 1,500 g de nitrito de sodio, se disuelve en agua hervida y se lleva a volumen en un matraz aforado de 500 ml. Se homogeneiza. Se toma 50 ml de sulfato cérico 0,1 *N* y se pasa a un frasco cónico; se agrega 10 ml de ácido sulfúrico 4 *N*. Se agrega, mediante una pipeta, 25 ml de la solución de nitrito, manteniendo el pico de la pipeta sumergido en la solución. Se deja en reposo durante 5 minutos y se titula el exceso de sulfato cérico con sulfato ferroso amónico 0,1 *N*, empleando, como indicador, ferroína o ácido *N*-fenilantranílico. Se repite la titulación con otras dos porciones de la solución de nitrito. Se valora la solución ferrosa titulando 25 ml de solución de sulfato cérico en presencia de ácido sulfúrico diluído (secc. *III, 75 C*).

Se determina el volumen de la solución valorada de sulfato cérico que ha reaccionado con la solución de nitrito y, con este valor, se calcula el tanto por ciento de nitrito de sodio, en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de } Ce(SO_4)_2 N \cong 0{,}0231 \text{ g de } NO_2^- \cong 0{,}034\,51 \text{ g de } NaNO_2$$

III, 79. Determinación de cobre. — *Consideraciones generales.* El cobre cúprico se reduce cuantitativamente en solución de ácido clorhídrico 2 *N*, en el reductor de plata (secc. *II, 39 C*), a cobre cuproso. La solución de la sal cuprosa se recoge en una solución de alumbre férrico y, el hierro ferroso formado, se titula con solución valorada de sulfato cérico, empleando, como indicador, ferroína o ácido *N*-fenilantranílico.

No interfieren, en la determinación, cantidades relativamente grandes de ácido nítrico, y, tampoco, cinc, cadmio, bismuto, estaño y arseniatos; por eso, el método se puede aplicar en la determinación de cobre en latones y bronces.

Técnica. Determinación de cobre en sulfato de cobre cristalizado. — Como práctica de este método, puede determinarse el contenido de cobre del sulfato de cobre pentahidrato p. a.

Se pesa, al miligramo, aproximadamente 3,100 g de cristales de sulfato de cobre p. a., se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pipetea 50 ml de esta solución y se pasa a un vaso de precipitados pequeño; se agrega 50 ml de ácido clorhídrico aproximadamente 4 *N*. Se pasa esta solución por un reductor de plata a una velocidad de 25 ml por minuto y se recoge, el filtrado, en un frasco cónico de 350 ml, que contenga 20 ml de solución de alumbre férrico 0,5 *M* (preparada disolviendo el alumbre férrico p. a. en ácido

sulfúrico N). Se lava la columna del reductor con seis porciones de 25 ml de ácido clorhídrico $2N$ (detalles, en la secc. *III, 77*). Se agrega, como indicador, 1 gota de ferroína ó 0,5 ml de ácido N-fenilantranílico y se titula con solución de sulfato cérico 0,1 N. El punto final es nítido y el color de los iones cúpricos no interfiere. Se determina el volumen del sulfato cérico 0,1 N que ha reaccionado con la sal ferrosa producida y, a partir de este valor, se calcula el tanto por ciento de cobre, en la muestra de sulfato cúprico p. a.

$$1 \text{ ml de } Ce(SO_4)_2 N \cong 0{,}063\,57 \text{ g de Cu}$$

Técnica. Determinación de cobre en latones.—Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,3 g de latón * y se pasa a un vaso de precipitados de 250 ml; se agregan 1 ml de ácido nítrico concentrado y 4 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se calienta hasta disolución total. Se diluye a 150 ml; se neutraliza la solución con solución de amoníaco y se agrega un ligero exceso para precipitar hierro. Si hay hierro, se filtra usando papel de filtro cuantitativo y se lava bien. Se concentra el filtrado y los lavados, hasta unos 40 ml, y se agrega suficiente ácido clorhídrico para obtener una concentración de 2 N; se reduce la solución en el reductor de plata como se detalló anteriormente. Se agrega 1 gota de ferroína ó 0,5 ml de ácido N-fenilantranílico a la solución reducida por el reductor de plata (recogida en 20 ml de solución de alumbre férrico 0,5 M) y se titula la sal ferrosa formada con sulfato cérico 0,1 N. Se calcula el tanto por ciento de cobre en la muestra de latón.

III, 80. Determinación de molibdeno. — *Consideraciones generales.* Los molibdatos (molibdeno hexavalente) se reducen cuantitativamente a molibdeno pentavalente, en solución de ácido clorhídrico 2 N, a 60 - 80° C, en el reductor de plata. La solución de molibdeno reducida es suficientemente estable al aire, durante cortos períodos de tiempo, como para ser titulada con solución valorada de sulfato cérico, empleando, como indicador, ferroína o ácido N-fenilantranílico (secc. *III, 39 C*). No debe haber ácido nítrico; la presencia de ácido fosfórico, durante la reducción del molibdeno hexavalente, no es perjudicial y, en cambio, aumenta la rapidez de la oxidación posterior con sulfato cérico.

Técnica. Se pesa, al miligramo, aproximadamente, 2,500 g de molibdato de amonio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se pipetea 50 ml de esta solución y se pasa a un vaso de precipitados pequeño; se agregan 50 ml de ácido clorhídrico 4 N y 3 ml de ácido fosfórico al 85 por ciento; se calienta la solución a

* Se puede usar "Brass", Nº 5 "e" de Ridsdale (una Analysed Samples for Students).

60 - 80° C. Se vierte ácido clorhídrico 2 *N*, caliente, por el reductor de plata y, entonces, se hace pasar la solución de molibdato por el reductor caliente a una velocidad de 10 ml por minuto. Se recoge la solución reducida en un vaso de precipitados de 400 ml o en un frasco cónico de 350 ml, y se lava, el reductor, con seis porciones de 25 ml de ácido clorhídrico 2 *N*; los dos primeros lavados se efectúan con solución de ácido caliente (velocidad, 10 ml por minuto) y los cuatro últimos con ácido frío (velocidad, 20 - 25 ml por minuto). Se enfría la solución, se agrega 1 gota de ferroína ó 0,5 ml de ácido *N*-fenilantranílico y se titula con sulfato cérico 0,1 *N*. El precipitado de fosfato cérico, que se forma al principio, se disuelve por agitación. Se agrega el último 0,5 ml de la solución valorada, gota a gota, con fuerte agitación. Se calcula el contenido de molibdeno en la muestra de molibdato de amonio analizada.

1 ml de $Ce(SO_4)_2$ *N* $\cong$ 0,095 95 g de Mo

III, 81. Determinación de telurio. — *Método A.* Se agrega un volumen medido, en exceso, de sulfato cérico 0,1 *N* a la solución telurosa (200 ml que contengan 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y aproximadamente 0,05 de sulfato crómico, como catalizador)*. La solución se hierve durante 10 minutos; se enfría y se titula, por retorno, con sulfato ferroso amónico 0,1 *N*, empleando, como indicador, ácido *N*-fenilantranílico o ferroína. El telurio se oxida de tetra a hexavalente. No interfiere el selenio.

1 ml de $Ce(SO_4)_2$ *N* $\cong$ 0,063 81 g de Te

Método B. A la solución de ácido teluroso o de un telurito (200 ml) se le agregan 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y un volumen medido, en exceso, de dicromato de potasio 0,1 *N* y se deja estar durante 30 minutos. Se determina, entonces, el dicromato de potasio residual agregando un volumen conocido, en exceso, de sulfato ferroso amónico 0,1 *N* y titulando, por retorno, con dicromato de potasio 0,1 *N* empleando, como indicador, ácido *N*-fenilantranlico o ferroína secc. *III*, 66)· El selenio no interfiere.

1 ml de $K_2Cr_2O_7$ *N* $\cong$ 0,063 81 g de Te

Método C. Se efectúa en forma similar a la determinación del selenio, *método A* (secc. *III, 62*). La solución debe contener 0,15 - 0,20 g de óxido teluroso o una cantidad equivalente de otro compuesto, por ejemplo: telurito de sodio.

1 ml de $KMnO_4$ *N* $\cong$ 0,063 81 g de Te

---

* El sulfato cérico no oxida el selenito o telurito; pero oxida al cromo a hexavalente y éste, a su vez, oxida el telurito (pero no el selenito) a hexavalente; el cromo hexavalente, al final, se reduce por el sulfato ferroso. El ion crómico, actúa como mediador de potencial (secc. *I, 50 A*).

III, 82. Determinación de cerio. — *Método A.* A la sal cerosa (sulfato) disuelta en 100 ml de ácido sulfúrico (1 + 4) se le agregan 2 g de sulfato de amonio y 1 g de bismutato de sodio p.a.; se lleva a ebullición. Se deja enfriar hasta que la solución esté tibia y se agrega 50 ml de ácido sulfúrico al 2 por ciento; se filtra por crisol filtrante de Gooch, de porcelana o vidrio poroso, y se lava con 100-150 ml de ácido sulfúrico al 2 por ciento *.

$$2\,Ce_2(SO_4)_3 + 2\,NaBiO_3 + 6\,H_2SO_4 = 4\,Ce(SO_4)_2 + Bi_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 6\,H_2O$$

Se agrega un volumen conocido, en exceso, de sulfato ferroso amónico 0,025 *N* (se reconoce el exceso de solución ferrosa por el cambio de color amarillo a incoloro, lo que equivale a la reducción de la sal cérica a cerosa) y se titula, el exceso de sal ferrosa, con permanganato de potasio 0,1 *N* hasta la aparición del color rosado.

$$1\ \text{ml de}\ FeSO_4\ 0{,}025\,N \cong 0{,}003\,503\ \text{g de Ce}$$

Método B. Se agregan a 100 - 300 ml de la solución que contiene 0,1 - 0,3 g de cerio y 2,5 - 7,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, 1 - 5 g de persulfato de amonio p. a. y 10 gotas de solución de nitrato de plata 0,1 *N* (catalizador); se hierve durante 10 minutos. Se enfría la solución, a temperatura ambiente, y se está en condiciones para la titulación. Se pueden seguir dos técnicas.

I. Se agregan 10 - 20 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y se titula, el yodo liberado, con tiosulfato de sodio 0,1 *N* ó 0,025 *N*. Para evitar la oxidación del ácido yodhídrico por el aire, la titulación debe efectuarse en atmósfera de óxido de carbono.

$$1\ \text{ml de}\ Na_2S_2O_3\ N \cong 0{,}1401\ \text{g de Ce}$$

II. Se titula la solución con sulfato ferroso amónico 0,1 *N* ó 0,025 *N* empleando, como indicador, erioglaucina, ácido *N*-fenilantranílico o ferroina (secc. *III, 75*).

$$1\ \text{ml de}\ Fe\,SO_4\ N \cong 0{,}1401\ \text{g de Ce}$$

Análisis de agua oxigenada. — *Determinación de peróxido de hidrógeno.* La solución de sulfato cérico también puede emplearse en la *determinación del peróxido de hidrógeno* (secc. *III, 55*). La solución diluída, que puede contener ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico en concentraciones de 0,5 - 3 *N*, se titula directamente con solución valorada de sulfato cérico, empleando como

---

* $BiO_3^- + 6\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons Bi^{+++} + 3\,H_2O$

$2 \times \quad Ce^{+++} \rightleftharpoons Ce^{++++} + \varepsilon$

$BiO_3^- + 6\,H^+ + 2\,Ce^{+++} \rightleftharpoons Bi^{+++} + 3\,H_2O + 2\,Ce^{4+}$

(N. del T.)

indicador ferroína o ácido *N*-fenilantranílico· La reacción es la siguiente *:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

$$1\ ml\ de\ Ce(SO_4)_2\,N \cong 0{,}017\,01\ g\ de\ H_2O_2 \cong 5{,}60\ ml\ de\ O_2$$

en condiciones normales de presión y temperatura (ver. secc. *III, 55*).

OXIDACIONES CON SULFATO MANGÁNICO. MANGANIMETRÍA

III, 83. — Consideraciones generales. El empleo de la solución de sulfato mangánico como oxidante, en volumetría, fué propuesto por A. R. J. P. Ubbelohde (1935), para conseguir mejores puntos finales de los que algunas veces se obtienen con soluciones de permanganato de potasio, debido a la lenta oxidación por el ion permanganato. Se ha comprobado que las reacciones que sólo implican un intercambio electrónico son más rápidas y además dan mejores puntos finales en las titulaciones; así, por ejemplo:

$$Fe^{++} + Mn^{+++} = Fe^{+++} + Mn^{++}$$

Las soluciones de sulfato mangánico dan puntos finales nítidos en la determinación de sales ferrosas (aun en presencia de ion cloruro, diferencia con permanganato de potasio), nitritos, peróxido de hidrógeno, oxalatos y sales vanadosas.

III, 84. Preparación y valoración de soluciones de sulfato mangánico. — *Preparación.* Se basa en la oxidación del sulfato manganoso por el permanganato de potasio:

$$8\,MnSO_4 + 2\,MnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\,H_2O\ **$$

Debido al color rojo intenso y, también, al peligro de hidrólisis en soluciones diluídas es conveniente emplear soluciones aproximadamente 0,07 *N*, preparadas de la manera siguiente:

A 50 ml de una solución 0,1 *M* de sulfato manganoso p. a. (15,1 g de $MnSO_4$ ó 22,3 g de $Mn\,SO_4 . 4\,H_2O$ en 1 litro de ácido sulfúrico 6 *N*) se le agregan 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, mientras se enfría con agua y 12 ml de solución de permanga-

---

*
$$\begin{array}{rl} 2\times & Ce^{++++} + \varepsilon \rightleftharpoons Ce^{+++} \\ & H_2O_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + O_2 + 2\,\varepsilon \\ \hline & 2\,Ce^{++++} + H_2O_2 \rightleftharpoons Ce^{+++} + 2\,H^+ + O_2 \end{array}$$
(N. del T.)

**
$$\begin{array}{rl} & MnO_4^- + 8\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{+++} + 4\,H_2O \\ 4\times & Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++} + \varepsilon \\ \hline & MnO_4^- + 8\,H^+ + 2\,Mn^{++} \rightleftharpoons 5\,Mn^{+++} + 4\,H_2O \end{array}$$
(N. del T.)

nato de potasio 0,1 *M* de a 2 ml por vez, a intervalos de unos 3 minutos. Después de agregar los 8 y 12 ml de la solución de permanganato, se agregan, con cuidado, cada vez, 2 ml más de ácido sulfúrico concentrado. Se deja estar la solución durante 4 horas, antes de emplearla. Con estas precauciones, el permanganato se reduce fácilmente a sulfato mangánico y las etapas de valencias mayores no se pueden acumular en concentración suficiente como para producir precipitados molestos de óxidos de mayor valencia. Si se deben preparar cantidades mayores de solución es necesario tomar precauciones especiales para asegurar un enfriamiento adecuado.

La solución de sulfato mangánico tiene color rojo intenso. Se debe conservar en frascos azules, al abrigo de la luz. Expuesta a la luz, en un frasco incoloro, aparece gradualmente un precipitado debido a la formación e hidrólisis de manganeso tetravalente:

$$2\,Mn^{+++} = Mn^{++} + Mn^{++++}$$

Valoración. — Se efectúa agregando, mediante bureta, la solución de sulfato mangánico a un volumen conocido de una solución valorada de sulfato ferroso amónico (secc. *III, 48, técnica F*) ; una gota, en exceso, da un punto final rosado amarillento. Una mejor coloración rosada, particularmente a la luz artificial, se obtiene agregando 2 gotas de ácido fosfórico siruposo.

III, 85. Determinaciones con soluciones valoradas de sulfato mangánico. *A. Sales ferrosas en presencia de iones cloruro.* — Se obtienen resultados satisfactorios hasta con una concentración de ácido clorhídrico *N*. Cuando la concentración del ácido es superior a 0,2 *N*, se agrega 0,5 - 1 ml de ácido fosfórico siruposo, para mejorar el punto final, y se efectúa la titulación lentamente, con agitación vigorosa.

B. Nitritos. — Se obtienen puntos finales excelentes y las titulaciones son rápidas (comparar con secc. *III, 58*).

C. Peróxido de hidrógeno. — La solución de sulfato mangánico reacciona casi instantáneamente con el peróxido de hidrógeno, y el punto final es nítido.

D. Oxalatos. — La titulación se efectúa a 35° C, y el punto final es nítido.

E. Vanadio. — Las sales de vanadio se reducen, con amalgama líquida de cinc o con cinc amalgamado, a vanadio divalente; la solución de vanadio reducida se puede rápida y satisfactoria-

mente oxidar, a 45 - 50° C, con solución de sulfato mangánico, a vanadio pentavalente. Esta técnica es superior a la determinación permanganimétrica (secc. *III, 94*).

REDUCCIONES CON SALES TITANOSAS. TITANOMETRÍA

III, 86. — Consideraciones generales. La determinación de hierro férrico, mediante el cloruro titanoso, fué propuesta por E. Knecht (1903). Esta determinación difiere de las descriptas en que el hierro se reduce, en lugar de oxidarse; así, por ejemplo *:

$$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4$$

Se emplea como indicador el azul de metileno, que se reduce y se decolora cuando la solución titanosa se encuentra en ligero exceso o también, tiocianato de amonio, con el que permanece roja la solución mientras haya sal férrica. Se prefiere el tiocianato de amonio, porque el azul de metileno reacciona lentamente a menos de unos 35° C; pero si se agrega 1 gota de solución de salicilato de sodio al 10 por ciento, el cambio de color es instantáneo a temperatura ambiente.

El cloruro titanoso es un reductor más enérgico que el cloruro estannoso (tabla XVI en el capítulo I). Se oxida rápidamente al aire y debe conservarse al abrigo de la luz solar directa. A. S. Russell (1926) comprobó que el sulfato titanoso, en solución de ácido sulfúrico 4 *N*, es más estable al aire que el cloruro titanoso (comparable con el cloruro ferroso y sulfato ferroso) y su título, determinado con solución de permanganato de potasio, cuando la solución de sulfato titanoso se mantiene en una bureta expuesta al aire, no varía aun al cabo de 12 horas. Sin embargo, para análisis de precisión y para trabajos que requieren numerosas determinaciones de rutina, las soluciones de cloruro y sulfato titanoso deben conservarse en atmósfera de hidrógeno; las titulaciones, y en particular si se emplea cloruro titanoso, se efectúan, de preferencia, en atmósfera de dióxido de carbono.

Las sales titanosas tuvieron un empleo amplio en numerosas determinaciones cuantitativas**, pero ahora, se efectúan más fácilmente, empleando otros métodos. Actualmente, los principales empleos de este reactivo son: determinación de sales férricas y, en análisis orgánico, la determinación de nitro y nitroso

---

* $Fe^{+++} + Ti^{+++} \rightleftharpoons Fe^{++} + Ti^{++++}$

(N. del T.)

** Para detalles completos, véase: E. Knecht y E. Hibbert, *New Reduction Methods of Volumetric Analysis*, 1925 (Longmans, Green and Co.); W. M. Thornton, *Titanium*, 1927 (Chemical Catalog Co.).

compuestos, azo colorantes y, también, en algunos otros análisis de rutina. Solamente, la determinación de sales férricas corresponde al objeto de esta obra. La reacción con un nitro compuesto es*:

$$R.NO_2 + 6\,Ti^{+++} + 6\,H^+ = R.NH_2 + 6\,Ti^{++++} + 2\,H_2O$$

de donde:

$$NO_2 \cong 6\,Ti^{++++}$$

III, 87. Preparación de soluciones titanosas. *A. Solución de cloruro titanoso.*—Se hierve durante 1 minuto 60 ml de solución de cloruro titanoso comercial (15 - 20 % de $Ti\,Cl_3$), con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, en un matraz de 500 ml**; se deja enfriar en atmósfera de nitrógeno y se lleva a aproximadamente 2 litros, con agua hervida, en el mismo frasco en que se la ha de guardar (Fig. 61). Se homogeneiza y se llena el frasco hasta el cuello.

Se llena totalmente la bureta con la solución. Se conecta el frasco que contiene la solución a un aparato de Kipp que genera hidrógeno. Se abre la llave de la bureta para descargarla y, el hidrógeno, pasa por el sistema y desplaza el aire residual. Se cierra la llave y se llena la bureta con la solución. Así, ya se está en condiciones de efectuar la valoración o titulaciones.

B. Solución de sulfato titanoso.—Se prepara en forma similar, hirviendo durante 2 - 3 minutos, 60 ml de solución de sulfato titanoso comercial (15-20 % de $Ti_2(SO_4)_3$); con 20 ml de ácido sufúrico (1 + 3), en matraz de 500 ml; se deja enfriar y se diluye, como ya se indicó, para el cloruro titanoso*** Se aumenta considerablemente la estabilidad de la solución si se emplea para la dilución ácido sulfúrico 3-4 *N*. Otro método consiste en reducir una solución de sulfato titánico en ácido sulfúrico 4 *N*, durante 1 - 2 minutos, con amalgama líquida de cinc (secc. *III, 95*); se decanta la solución de sulfato titanoso y se pasa al frasco o recipiente en que se ha de guardar (Fig. 61). Este método es particularmente valioso cuando se requieren volúmenes relativamente pequeños de la solución.

---

* Véase: J. E. Thorpe y M. A. Whiteley, *A. Student's Manual Of Volumetric Analysis*, 1925 (Longmans, Green and Co.); W. M. Cumming, I. V. Hopper y T. S. Wheeler, *Systematic Organic Chemistry*, New Edition, 1950 (Constable and Co); y S. Siggia, *Cuantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 1949 (J. Wiley: Chapman and Hall).

** La solución de cloruro titanoso comercial a veces contiene sulfuro, que se elimina, como sulfuro de hidrógeno, por ebullición.

*** Para la titulación de nitrocompuestos y otros compuestos orgánicos, se emplea, generalmente, una solución de sulfato titanoso, más concentrada, que se la prepara hirviendo durante unos minutos 300 ml de solución de sulfato titanoso comercial (15-20 %) con 500 ml de ácido sulfúrico (1 + 3); se enfría y se lleva a un litro.

III, 88. Valoración de la solución de sulfato titanoso o de cloruro titanoso. *A. Con hierro puro.* — Se pesa, al miligramo, 1,001 g de alambre de hierro p. a. 99,9 % de pureza; (secc. *III, 46*) y se pasa a un balón de Kjeldahl que se mantiene en posición inclinada o a un frasco cónico, que lleva en la boca un embudo de vástago corto, y se agrega 100 ml de ácido sulfúrico 5 *N*. Cuando todo el hierro se ha disuelto, se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 500 ml, se agrega 200 ml más de ácido sulfúrico 5 *N* y se lleva a volumen. Se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de esta solución ($\cong$ 0,0500 g de Fe) y se pasa a un frasco cónico de 250 - 350 ml, equipado con un tapón de goma trihoradado, que lleva tubos como se describió en la secc. *III, 116 B*, y se oxida cuidadosamente con solución de permanganato de potasio de una concentración aproximadamente 0,02 *N* hasta que se obtenga un color rosa pálido. Se hierve fuertemente para eliminar el oxígeno disuelto mientras se hace pasar por el recipiente una corriente lenta de dióxido de carbono. Se enfría la solución y se agrega 10 - 20 ml de una solución de tiocianato de amonio o de potasio al 10 por ciento y se titula con solución de sulfato (o cloruro) titanoso hasta desaparición del color rojo (del ion ferri-tiocianato). Se mantiene la corriente de dióxido de carbono durante toda la operación. La reducción de los últimos mg de la sal férrica es algo lenta, la solución titanosa, por eso, debe agregarse gota a gota, a intervalos de varios segundos, cuando se está cerca del punto final. El empleo de un gran exceso de tiocianato permite obtener un punto final mucho más nítido. Carece de importancia que el hierro se halle en solución sulfúrica o clorhídrica, pero debe haber un ácido mineral, pues, si no, el indicador no es sensible. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de hierro.

Se calcula el equivalente en hierro de 1 ml de la solución titanosa.

B. Con sulfato ferroso amónico. — Se pesa, al miligramo, 3,511 g de sulfato ferroso amónico p. a. (secc. *III, 46*), se disuelve en agua, se agrega unos 150 ml de ácido sulfúrico 5 *N* y se lleva la solución a volumen, en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de esta solución ($\cong$ 0,0500 g de Fe), se pasa a un frasco cónico de 250 - 350 ml y se continúa la valoración como se ha indicado en *A*. Este método es menos exacto que el empleo de hierro puro (secc. *III, 46* y *III, 48, técnica E*).

El *sulfato férrico amónico p.a.* (alumbre de hierro), también puede usarse para la valoración.

III, 89. Determinación de hierro en un mineral. — Se pesa, al miligramo, aproximadamente 2,000 g de mineral de hierro *, se disuelve en 100 ml de ácido clorhídrico (1 + 1) y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml como se describió en la secc. *III, 53*. Se pipetea 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml; se precipita el hierro agregando solución de amoníaco. Se oxida el hidróxido ferroso agregando un exceso de solución de peróxido de hidrógeno puro. Se hierve durante 10 minutos para descomponer el exceso de peróxido de hidrógeno. Se enfría; se agregan un décimo del volumen de la solución de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml de solución de tiocianato de amonio al 10 por ciento. Se titula con la solución valorada de sulfato (o cloruro) titanoso, en atmósfera de dióxido de carbono, hasta que desaparezca el color rojo (secc. *III, 88 A*). se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Con los resultados obtenidos, se calcula el tanto por ciento de hierro total en la muestra de mineral de hierro.

REDUCCIONES CON CINC AMALGAMADO Y CON AMALGAMAS LÍQUIDAS

III, 90. — Consideraciones generales. El empleo de cinc amalgamado como reductor ya ha sido tratado en la secc. *III, 51 B*, donde también figura la manipulación del reductor de Jones. Se dan, más adelante, los detalles experimentales del empleo del reductor de Jones en la determinación del uranio, titanio, molibdeno y vanadio.

Se debe a Makazono (1921) el empleo de la amalgama líquida de cinc, como reductor, en el análisis volumétrico; posteriormente, otros investigadores japoneses han empleado, además, amalgamas líquidas de cadmio, plomo y bismuto. Estas amalgamas tienen diferentes potenciales (tabla XV en el capítulo I), cuyos poderes de reducción se hallan en el orden decreciente siguiente: cinc, cadmio, plomo, bismuto. Los productos finales de reducción que se obtienen con estas amalgamas para algunos iones, se dan en la tabla a continuación:

---

* Se puede usar la muestra "Iron ore, Nº 17" de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students) o la «Iron ore, "A"» del Bureau of Analysed Samples (British Chemical Standards).

Amalgama líquida de:	*Hierro*	*Titanio*	*Molibdeno*	*Vanadio*	*Uranio*	*Tungsteno*
Cinc	Fe^{++}	Ti^{+++}	Mo^{+++}	V^{++}	U^{++++}	—
Cadmio	Fe^{++}	Ti^{+++}	Mo^{+++}	V^{++}	U^{++++}	—
Plomo	Fe^{++}	Ti^{+++}	Mo^{+++}	V^{++}	U^{++++}	W^{+++}
Bismuto	Fe^{++}	Ti^{+++}	Mo^{+++} ó Mo^{5+} *	VO^{++}	U^{++++}	W^{++++}

Debido al carácter tóxico de los vapores de mercurio (de efecto acumulativo), se recomienda el empleo del reductor de Jones en operaciones de rutina, no obstante, en las determinaciones de titanio (con amalgama de cinc), y de tungsteno (con amalgama de plomo), las amalgamas líquidas ofrecen ciertas ventajas por lo que su empleo en estas determinaciones se describe más adelante (secc. *III, 95, 96*), donde también figuran los métodos de preparación de las amalgamas líquidas de cinc y de plomo; las amalgamas de cadmio y bismuto se preparan similarmente a la de cinc, excepto que, para la de bismuto se reemplaza el ácido sulfúrico por el ácido clorhídrico. La amalgama de cinc se emplea también para preparar soluciones de sales titanosas, vanadosas y cromosas.

Para la determinación de titanio se describe un aparato especial (secc. *III, 95*). Sin embargo, en ciertas operaciones (por ejemplo: la reducción de sales férricas), la reducción se puede efectuar en un frasco de reactivos de 250 ml con tapa de vidrio esmerilada. En la reducción de 50 ml de una solución de concentración aproximadamente décimo normal y que debe ser 2-4 *N* con respecto a su contenido de ácido sulfúrico, se puede usar 30 - 50 ml de amalgama; la reacción es cuantitativa después de sacudir durante varios minutos. Entonces, el contenido del frasco se pasa al frasco cónico de titulación o a otro recipiente; se lava el frasco de reactivos, dos o tres veces, con pequeños volúmenes de agua hervida, recogiendo, naturalmente, las aguas de lavado, en el frasco de titulación. Se puede usar la misma amalgama muchas veces.

III, 91. Determinación de uranio. — La solución de uranio (100 ml; con aproximadamente 0,25 g de U) debe contener 5 por ciento, en volumen, de ácido sulfúrico; no debe haber ningún otro compuesto que se reduzca en el reductor de Jones ni tam-

* El producto de reducción depende del *p*H de la solución.
La amalgama de cinc también reduce cromo a Cr^{++}.

poco ácido nítrico. Se agrega permanganato de potasio 0,1 *N* en cantidad suficiente como para producir un color rosado permanente; se enfría la solución a 20 - 25° C y se la pasa por el reductor de Jones (secc. *III, 51 B*), a una velocidad de 50-100 ml por minuto. Una parte del uranio se reduce a uranio trivalente (U^{+++}). Se hace burbujear, durante 5 - 6 minutos una corriente de aire en la solución, mientras se agita; el color verde oscuro, sucio, cambia a verde manzana claro, propio de las sales uranosas. Se titula la solución con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se efectúa una determinación en blanco con los reactivos y el valor obtenido se resta del que corresponde al volumen de permanganato de potasio requerido en la determinación.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}1190 \text{ g de U}$$

La solución fría, en medio sulfúrico, de uranio tetravalente es estable al aire durante varias horas y aún haciéndole pasar una rápida corriente de aire, durante 30 minutos no se comprueba ninguna modificación.

También, las sales uranosas (U^{++++}) pueden titularse con sulfato cérico 0,1 *N*. La titulación se efectúa: *a*) agregando solución valorada de sulfato cérico en exceso y, después de 5 minutos, titulando por retorno el exceso de sulfato cérico con solución valorada de sulfato ferroso amónico; o *b*), por titulación directa, a 50° C, con sulfato cérico 0,1 *N*, empleando, como indicador, ferroína o ácido *N*-fenilantranílico.

III, 92. Determinación de titanio. — La solución de titanio debe estar libre de iones que se reduzcan por el reductor de Jones, y también de sustancias que puedan reaccionar posteriormente con permanganato de potasio. Se trata 150 ml de la solución, que contenga ácido sulfúrico y 0,12 - 0,15 g de titanio, con permanganato de potasio 0,1 *N* en cantidad suficiente como para producir un color rosado permanente y, entonces, se hace pasar la solución por el reductor de Jones (secc. *III, 51 B*) ; la solución reducida se recoge en una solución acidificada de alumbre férrico p. a. que contenga, por lo menos, 5 veces la cantidad de sal férrica equivalente al titanio; corrientemente son suficientes 100 ml de solución al 10 por ciento. El hierro ferroso, así producido por reacción con el titanio trivalente, se titula con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se le resta el valor obtenido en la determinación en blanco, en la forma corriente.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}047\,90 \text{ g de Ti}$$

III, 93. Determinación de molibdeno. — La solución del molibdeno no debe contener iones que se reduzcan en el reductor de Jones ni tampoco sustancias que reaccionen con el permanga-

nato de potasio. La solución fría, que contiene 0,08 - 0,10 g de molibdeno y 3 - 10 por ciento (en volumen) de ácido sulfúrico, se trata con cantidad suficiente de permanganato de potasio 0,1 *N*, como para producir un color rosado permanente y, entonces, se pasa por el reductor de Jones; la solución reducida se recoge en solución acidificada de alumbre de hierro p.a., que contenga, por lo menos, 5 veces la cantidad de sal férrica equivalente al titanio (por ejemplo 30 ml de una solución de alumbre al 10 %). Se agrega unos ml de ácido fosfórico siruposo y se titula el sulfato ferroso producido, con solución valorada de permanganato de potasio 0,1 *N*. Se resta el volumen de permanganato requerido en una determinación en blanco.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}0320 \text{ g de Mo}$$

Nota. Debido a la inestabilidad de los compuestos trivalentes de molibdeno, la exposición al aire debe reducirse al mínimo y el tubo inferior del reductor debe sumergirse un poco en la solución de sal férrica.

También puede emplearse el reductor de plata y titular con solución valorada de sulfato cérico (secc. *III, 80*).

III, 94. Determinación de vanadio. — *Método A.* Los detalles experimentales son similares a los descriptos en Titanio (secc. *III, 92*). La solución de vanadio, que contiene ácido sulfúrico, se trata con permanganato de potasio 0,1 *N* como para producir un color rosado permanente y, después, se pasa por el reductor de Jones, para reducir el vanadio a divalente; la solución reducida se recoge en un exceso de solución acidificada de alumbre férrico p. a. y, el hierro ferroso que se produce se titula con solución de permanganato de potasio 0,1 *N*. La sal férrica oxida, solamente, a la sal vanadosa, hasta vanadio tetravalente, que es estable al aire y la oxidación a vanadio pentavalente se efectúa por el permanganato de potasio. La titulación es lenta, próxima a su terminación; calentando la solución a 70 - 80° C, hacia el fin de la titulación el punto final es nítido y la oxidación es rápida.

$$1 \text{ ml de } KMnO_4 \, N \cong 0{,}016\,89 \text{ g de V}$$

Método B. La solución de vanadato debe contener 2 por ciento, en volumen, de ácido sulfúrico y no debe haber arsénico, antimonio, hierro, cromo u otras sustancias que se oxiden con permanganato de potasio, después de haber sido reducidas por dióxido de azufre. Se calienta la solución hasta ebullición, se agrega solución concentrada de permanganato de potasio hasta coloración rosada; se tapa el frasco con un tapón bihoradado provisto de dos tubos como los de una piseta y se hace pasar dióxido de azufre durante 5 - 10 minutos; la solución adquiere

color azul (sulfato de vanadilo), estable en presencia de ácido sulfúrico. A continuación, se hace pasar una corriente rápida de dióxido de carbono por la solución, en ebullición, hasta eliminar el dióxido de azufre, lo que se comprueba haciendo burbujear el gas que sale, por una solución acidificada y muy diluída de permanganato de potasio. Se enfría hasta 60 - 80° C y se titula con permanganato de potasio 0,1 *N*.

$$2\,H_3VO_4 + H_2SO_3 + H_2SO_4 = 2(VO)\,SO_4 + 5\,H_2O$$
$$5\,VO^{++} + MnO_4^- + 11\,H_2O \rightleftharpoons 5\,H_3VO_4 + Mn^{++} + 7\,H^+$$
$$1\text{ ml de }KMnO_4\,N \cong 0{,}050\,95\text{ g de V}$$

Nota. Como el dióxido de azufre no reduce al ácido molíbdico, esta técnica puede emplearse en presencia de molibdeno. Los ácidos molíbdico y vanádico se reducen en el reductor de Jones; por eso, el primero se puede determinar reduciendo ambos con cinc amalgamado, titulándolos permanganimétricamente y descontando lo que corresponde al vanadio, previamente valorado, luego de ser reducido con dióxido de azufre.

III, 95. Determinación de titanio (método de la amalgama líquida de cinc). — Este método se basa en el empleo de amalgama líquida de cinc, como reductor, con la que el titanio se reduce cuantitativamente a titanio trivalente, que se titula con solución valorada de sulfato férrico amónico, empleando como indicador solución de tiocianato de potasio.

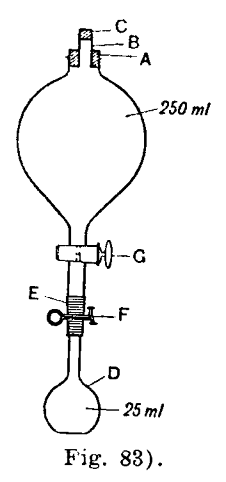


Fig. 83).

El aparato que se emplea para la titulación es el que se muestra en la figura 83. Consiste en una ampolla de separación, de 250 ml tapada con tapón de goma, *A*, que lleva un tubo, *B*, de 6 mm, con tapón de corcho, *C*. También la ampolla puede taparse con tapón de goma trihoradado, provisto de tubos de entrada y de salida para dióxio e carbono y un pequeño tapón en el tercer orificio. El extremo inferior de la ampolla se conecta mediante un tubo de goma, *E* (para vacío) de paredes gruesas, a un frasco de 25 ml, *D* (puede emplearse un matraz aforado de 25 ml) ; *F* es una pinza.

Una porción de la muestra equivalente a 0,1 - 0,2 g de $Ti\,O_2$ (1), se digiere hasta disolución total con 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y 15 g de sulfato de amonio p. a., pulverizado. El recipiente *D*, y el tubo de goma, etc., hasta la llave *G*, se llenan con una solución de ácido sulfúrico al 1 por ciento preparada con agua destilada, recién hervida y enfriada, estando

cerradas *F* y *G*. Se vierte en la ampolla 15 ml de amalgama líquida de cinc y se pasa la solución enfriada de la muestra, empleando unos 75 ml de la solución de ácido sulfúrico al 1 por ciento. Se agrega varios gramos de bicarbonato de sodio p. a. y se introduce el tapón *A* sin el tapón *C*. Cuando cesa el desprendimiento de gas, se agrega por *B* unos gramos más de bicarbonato de sodio. Inmediatamente después que ha terminado la efervescencia se coloca *C* y se sacude el aparato fuertemente, durante 5 minutos. Se pone la ampolla en un soporte, se abren *G* y *F* y la amalgama se pasa a *D*, apretando y aflojando alternativamente el tubo *E* con los dedos. Cuando ha pasado toda la amalgama al frasco, se cierran *G* y *F* y se desconecta el frasco *D*, para facilitar la titulación. Se retira el tapón *C* y se agrega por *B*, mediante una pipeta, 5 ml de solución saturada de tiocianato de potasio. Se saca el tapón *A* y se lavan el tubo y el tapón con la solución de ácido sulfúrico al 1 por ciento recogiéndola en la ampolla. Se titula la solución, en la ampolla, con la solución de sulfato férrico amónico (2). Es importante agregar muy rápidamente esta última solución hasta la aparición de color rojo vino. Entonces, se abre la llave *G*, y el tubo *E* se aprieta varias veces para que pase la solución a la ampolla; desaparece el color rojo. Se termina la titulación agregando, gota a gota, la solución férrica hasta el punto final.

La solución de sulfato férrico amónico es aproximadamente 0,07 *N* y *se prepara* disolviendo unos 30 g de la sal p. a. en una mezcla de agua y 10 ml de ácido sulfúrico concentrado; se agrega solución de permanganato, gota a gota, mientras no desaparezca el color rosado del todo y entonces, se diluye la solución a 1 litro. La solución *se valora* en el aparato anterior, después de reducirla con amalgama de cinc, titulándola con permanganato de potasio 0,1 *N*.

La amalgama de cinc se prepara lavando 15 g de polvo fino de cinc puro (calidad p. a.), con ácido sulfúrico diluído y calentando durante 1 hora en bañomaría con 300 g de mercurio más 5 ml de ácido sulfúrico (1 + 4). (*¡Cuidado!* Los vapores de mercurio son muy tóxicos, por eso, la operación debe efectuarse bajo campana de buen "tiraje"). Se deja enfriar, se lava la amalgama varias veces con ácido sulfúrico diluído y se separa la porción líquida de la sólida mediante embudo de separación. La porción sólida se reserva para otra preparación de amalgama. La amalgama líquida se conserva bajo ácido sulfúrico diluído; la reacción de la amalgama con el ácido es muy lenta y la misma porción puede ser empleada para varias reducciones.

Notas. 1. Este método tiene un valor particular en la determinación de titanio en pigmentos y productos similares. El sul-

fato de calcio no interfiere en la reducción posterior porque se evita su precipitación mediante la alta concentración de ácido sulfúrico. Debe separarse el sulfato de bario por filtración antes de efectuar la reducción del titanio. Si se efectúan dos determinaciones y en una de ellas la solución reducida se titula con la solución férrica y tiocianato de potasio y, en la otra, con permanganato de potasio 0,1 *N* (lo que da Ti + Fe), el método puede emplearse para la *determinación de hierro y titanio en una mezcla de ambos.*

2. Para obtener resultados más exactos debe conectarse el tapón trihoradado, mencionado antes, y efectuar la titulación en atmósfera de dióxido de carbono.

3. Conviene efectuar un blanco para determinar la solución férrica requerida, para obtener un punto final, en un volumen, de ácido sulfúrico al 3 por ciento, igual al volumen final de la solución, empleando como indicador 5 ml de solución saturada de tiocianato de potasio.

III, 96. Determinación del tungsteno. — El tungsteno, en el reductor de Jones no se reduce a un grado definido de valencia. La amalgama de plomo reduce el tungsteno (tungstato) a tungsteno trivalente W_2O_3, en ácido clorhídrico concentrado, a 50°C, en atmósfera de dióxido de carbono (K. Someya, 1925). La solución reducida se titula con permanganato de potasio 0,1 *N*, en presencia de solución concentrada de sulfato manganoso, oxidándose el tungsteno de tri a hexavalente, siendo entonces el equivalente gramo igual a un tercio de su átomo gramo.

La amalgama de plomo se prepara lavando plomo puro con ácido clorhídrico concentrado (para eliminar la película de óxido) y, calentando con mercurio, en una cápsula, hasta obtener un líquido homogéneo. Esta operación debe efectuarse bajo campana de buen tiraje. Se deja enfriar la amalgama, se lava con agua destilada fría y se separa la parte sólida mediante embudo de separación.

III, 97. Reducciones con sales vanadosas. — Las sales vanadosas * son reductores más poderosos que las sales titanosas; pero menos que las sales cromosas.

El potencial normal de $V^{+++} + \varepsilon \rightleftharpoons V^{++}$ es — 0,20 voltios (con respecto al electrodo de hidrógeno normal); y el de: $Cr^{+++} + \varepsilon = Cr^{++}$ es — 0,40 voltios. El empleo de sales vanadosas en el análisis volumétrico, se debe a A. S. Russell (1926), quien preparó una solución de sulfato vanadoso reduciendo el sulfato vanádico con amalgama líquida de cinc; comprobó que

* Las sales vanadosas son sales de vanadio divalente; aunque algunas veces se las denomina sales hipovanadosas.

la solución, en ácido sulfúrico 10 N, es estable en un período del orden de una hora, en bureta abierta. Sin embargo, es un hecho establecido que, el ion vanadoso, es tan fácilmente oxidado por

$$(4\,V^{++} + O_2 + 4\,H^+ = 4\,V^{+++} + 2\,H_2O)$$

el aire que la solución debe conservarse y usarse en la bureta, en presencia de un gas inerte, por ejemplo, hidrógeno; además, la solución que se titula no debe contener oxígeno disuelto.

El método más satisfactorio para preparar y conservar una solución de sal vanadosa, consiste en la reducción de una solución de sal de vanadilo mediante cinc amalgamado, empleando el aparato que se ilustra en la figura 84 *. Las ventajas de este aparato son: 1) es de fácil construcción; 2) la solución se reduce y se conserva en el mismo recipiente; 3) se obtiene una solución en que todo el vanadio se encuentra al estado divalente; y 4) se pueden separar fácilmente, el recipiente de depósito y la bureta, para su limpieza. El aparato se compone de una ampolla Pyrex de 500 ml, conectada al tubo de descarga mediante una unión de vidrio esmerilado (mantenida firmemente mediante dos resortes); el tubo está conectado a la bureta por un tubo corto de goma de paredes gruesas que lleva una pinza de tornillo Hoffman. La unión de vidrio esmerilado en la boca de la ampolla se conecta al extremo superior de la bureta y también,

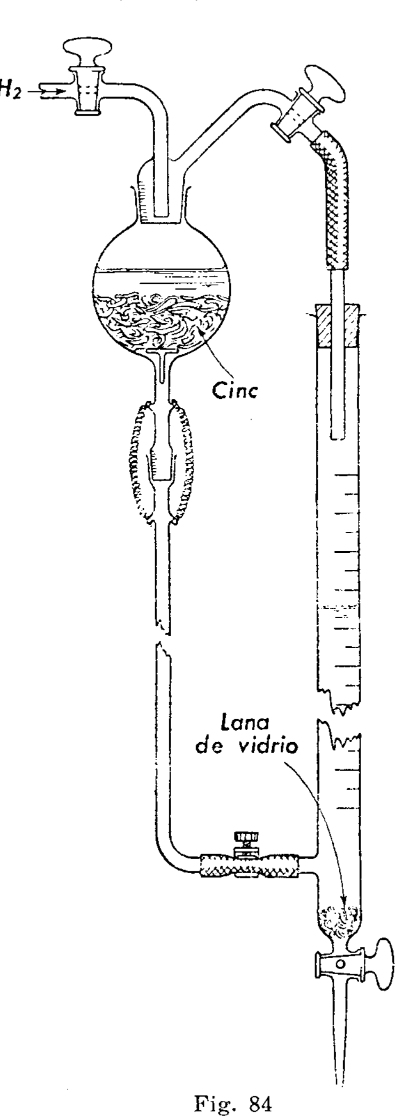


Fig. 84

* Es una forma poco modificada de la que describe J. J. Lingane y R. L. Pecsok (1948) para las sales cromosas.

a una fuente de hidrógeno puro. El hidrógeno se obtiene en un aparato de Kipp y se elimina el oxígeno haciéndolo pasar por una solución de sulfato vanadoso en ácido sulfúrico, aproximadamente N, que contiene una pequeña cantidad de cinc amalgamado; en la práctica se ha encontrado que se requiere muy poco hidrógeno. Para evitar que partículas pequeñas de cinc lleguen a la solución a titular se coloca un pequeño filtro de lana de vidrio, en el fondo de la ampolla, por debajo del cinc amalgamado y, como una precaución ulterior, otro poco de lana de vidrio en la bureta, encima de la llave. La ampolla está sostenida por un anillo de hierro forrado de goma y la bureta por dos pinzas, una, en la parte superior y la otra, debajo de la marca de 50 ml. El aparato se monta sobre un soporte de base pesada, y es portátil. La ampolla y la bureta son fácilmente desmontables para volverlos a cargar y/o limpiarlos. Las grasas comunes para llaves de bureta son atacadas por las sales vanadosas; puede usarse grasa "silicona" o ácido fosfórico siruposo.

Es importante emplear reactivos puros; las impurezas pueden actuar como catalizadores, en la reacción:

$$2\,V^{++} + 2\,H^{+} = 2\,V^{+++} + H_2$$

que es lenta en ausencia de tales catalizadores.

El cinc que se emplea debe ser puro; la lana de cinc de alta pureza es lo más conveniente, en su defecto puede usarse cinc granulado p. a. Se lo amalgama agitándolo durante varios minutos con solución de cloruro mercúrico p. a., en ácido clorhídrico aproximadamente 0,1 N (suficiente como para una amalgamación de 2 - 3 %) y, después, se lava con agua destilada. Se carga la ampolla hasta la mitad con el cinc amalgamado (se requieren: unos 100 g de lana de cinc ó 400 - 500 g de cinc granulado).

Para preparar el sulfato vanadoso conviene partir de una solución de sulfato de vanadilo 0,05 M. La solución madre se prepara disolviendo en agua 9,95 g de sulfato de vanadilo, $VOSO_4 \cdot 2\,H_2O$, purísimo; si fuera necesario, se filtra por un crisol filtrante de vidrio (porosidad Nº 3) ; se pasa a un matraz aforado de 1 litro y se agrega ácido sulfúrico concentrado (27,8 ml) como para obtener una solución N con respecto a este ácido; se lleva a volumen con agua y se homogeneiza. Se pasan 200-300 ml de esta solución a la ampolla, una cantidad suficiente como para cubrir la lana de cinc amalgamado; se cierra la llave que la conecta al aparato de Kipp y se abren las dos llaves de vidrio que se hallan en ambos extremos de la bureta. El gran volumen de hidrógeno que se desprende en la reducción desplaza el aire del aparato y se evita la posible entrada de solución de vanadio al aparato de Kipp. Si la ampolla se sacude suavemente, la

reducción puede efectuarse en unos 20 minutos. El color de la solución pasa de azul intenso (VO^{++}) a verde (V^{+++}) y finalmente a violeta pálido (V^{++}). Se da por terminada la reducción cuando la solución toma un color violeta pálido. Después de 1 - 2 horas se abre la llave que conecta al aparato de Kipp y se cierra la de la bureta. La solución de sulfato vanadoso resultante es estable durante 3 - 4 días; después aparece un precipitado verde amarillento y la solución empieza a tomar color amarillo o pardo. Debido a la facilidad y rapidez de reducción y a la facilidad con que la ampolla puede vaciarse y volverse a cargar, la relativa inestabilidad no resulta una desventaja de importancia. Una solución de sulfato vanadoso puede prepararse en el momento en que se la necesita a partir de la solución madre de sulfato de vanadilo.

También puede prepararse similarmente una solución de cloruro vanadoso en ácido clorhídrico *N*, empleando cloruro de vanadilo comercial (como droga sólida, seca o en solución concentrada).

Como práctica del empleo de sulfato vanadoso, pueden efectuarse titulaciones de permanganato de potasio y de sal férrica. El punto final para estas dos determinaciones puede establecerse visualmente; pero para otras titulaciones deben emplearse métodos potenciométricos (capítulo VI) un recipiente apropiado para la titulación se describe en la secc. *III, 98*.

Valoración con solución valorada de permanganato de potasio. -- Se pone 50 ml de solución de permanganato de potasio 0,1 *N* en un frasco cónico de 350 ml, provisto de un tapón de goma bihoradado, y se le agrega 100 ml de ácido sulfúrico al 10 por ciento en volumen. Se introduce un tubo para entrada de nitrógeno, en uno de los orificios del tapón y se deja el otro orificio abierto (calibre 0,5 cm). Se hace pasar por la solución, nitrógeno libre de oxígeno, durante 15 minutos, y, entonces, se reduce considerablemente el caudal del gas. Se introduce la punta de la bureta en el orificio y se descarga lentamente la solución de sulfato vanadoso, sacudiendo el frasco, hasta que el color de la solución de permanganato de potasio vire bruscamente a amarillo pálido (vanadato). Se repite la titulación. Se calcula la normalidad de la solución de sulfato vanadoso*.

$$10\,VSO_4 + 6\,KMnO_4 + 6\,H_2O = 10\,HVO_2 + 6\,MnSO_4 + 3\,K_2SO_4 + H_2SO_4$$

* $3 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$

$5 \times \quad V^{++} + 3\,H_2O \rightleftharpoons VO_3^- + 6\,H^+ + 3\,\varepsilon$

$$3\,MnO_4^- + 5\,V^{++} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Mn^{++} + 5\,VO_3^- + 6\,H^+$$

(N. del T.)

Valoración con hierro férrico. — Se trata 25 ml de solución de sulfato férrico amónico p. a. 0,1 *N*, en un frasco cónico de 250 ml provisto de un tapón de goma, que tiene un orificio de 1 cm de diámetro en su centro, con solución saturada de bicarbonato de sodio, hasta que se forme un precipitado permanente de hidróxido férrico; se agregan, entonces, 25 ml más de la solución de bicarbonato, y 25 ml de solución de tiocianato de potasio *M* (preparada con droga sólida de calidad p. a.). Se agrega, lentamente, ácido clorhídrico diluído (1 + 1), agitando la solución hasta que aparezca el color del ion complejo ferritiocianato y, entonces, 0,5 ml más. En esta forma se asegura la eliminación total del oxígeno disuelto, por el dióxido de carbono que se desprende. Se introduce el pico de la bureta en el orificio del tapón y se descarga, lentamente, la solución de sulfato vanadoso. El color rojizo del complejo comienza a desaparecer aproximadamente 0,3 ml antes del punto final que se toma en el viraje brusco de anaranjado rojizo a verde pálido, del tiocianato complejo de vanadio trivalente.

$$[V(SCN)_x]^{2-x} + Fe^{+++} \rightarrow [V(SCN)_x]^{3-x} + Fe^{++}$$

$$V^{++} + Fe^{+++} \rightarrow V^{+++} + Fe^{++}$$

Se compara la normalidad de la solución de sulfato vanadoso, que se calcula a partir de la normalidad conocida de la solución de sal férrica, con la obtenida en la valoración con solución valorada de permanganato de potasio.

III, 98. Reducciones con sales cromosas. — Las sales cromosas son los reductores más enérgicos que se emplean en el análisis volumétrico, como soluciones valoradas; el potencial normal de

$$Cr^{+++} + \varepsilon = Cr^{++} \quad \text{es} \; -0,40 \text{ voltios}$$

(con respecto al electrodo de hidrógeno normal). El ion cromoso se oxida tan fácilmente por el aire, que la solución debe conservarse y emplearse en bureta, bajo un gas inerte (corrientemente, hidrógeno libre de oxígeno) y la solución que se titula debe estar totalmente libre de oxígeno disuelto.

$$4\,Cr^{++} + O_2 + 4\,H^+ = 4\,Cr^{+++} + 2\,H_2O$$

Además, el ion cromoso es un reductor tan enérgico como para reducir el ion hidrógeno:

$$2\,Cr^{++} + 2\,H^+ = 2\,Cr^{+++} + H_2$$

por consiguiente, las soluciones ácidas de sales cromosas son metaestables. La oxidación del ion cromoso por el ion hidrógeno es, sin embargo, muy lenta cuando la solución se prepara con reactivos muy puros, en ácidos clorhídricos o sulfúricos diluídos; la oxidación se cataliza por diversas sustancias, en

particular, el platino y otros metales finamente divididos. Por esto en la preparación de soluciones cromosas deben emplearse reactivos muy puros, libres de metales pesados extraños. El mejor método para preparar y conservar una solución de sal cromosa es la reducción de una solución de sal crómica, por cinc amalgamado, en el aparato descripto en *sales vanadosas* (secc. *III, 97*; Fig. 84). La solución se reduce y se conserva en el mismo recipiente. Puede reducirse a sal cromosa, aun el cromo en estado hexavalente (dicromato de potasio puro o cualquier otra sal crómica de pureza conocida) y así preparar directamente una solución de la normalidad deseada; sin embargo, se recomienda una valoración con cobre o dicromato de potasio.

Preparación de una solución de sulfato cromoso 0,1 N.—Se disuelve 14,711 g de dicromato de potasio p. a., seco, en unos 250 ml de agua, en un frasco cónico de 1 litro y se acidifica con 13,9 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se pone en el frasco un embudo de vástago largo y se agrega, lentamente, en varias porciones, unos 40 ml de peróxido de hidrógeno puro al 30 por ciento ("100 volúmenes"). El dicromato se reduce a ion crómico. Se calienta a ebullición, hasta que cese el desprendimiento de oxígeno (unos 15 - 20 minutos). Se enfría a temperatura ambiente, setransfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 litro y se lleva a volumen. Se lava la ampolla (Fig. 84), cargada previamente con unos 100 g de lana de cinc puro, amalgamado, o con unos 400 g de cinc granulado, p. a., amalgamado (preparación, secc. *III, 97*), con dos porciones de 50 ml de la solución de la sal crómica y se carga con unos 300 ml de la solución. Se tapa la ampolla y se la conecta al aparato de Kipp; el hidrógeno se pasa previamente por un recipiente que contiene solución de sulfato cromoso y una cantidad pequeña de cinc amalgamado. No es necesario eliminar el oxígeno, por arrastre, mediante hidrógeno, de la solución de la ampolla, pues el oxígeno se consume muy rápidamente por la solución misma, al efectuarse la reducción y, por eso, se requiere sólo una cantidad pequeña de hidrógeno para mantener la solución protegida del aire y para reemplazar la solución que se descarga. Si la solución cubre el cinc amalgamado, la reducción es total en unos 30 minutos; sacudiendo el frasco se facilita el contacto del cinc con la solución y se acelera la velocidad de reducción. La reducción es total cuando la solución ha adquirido un color celeste pálido, sin ningún matiz verdoso.

Puede prepararse similarmente, una solución de cloruro cromoso 0,1 *N*, en ácido clorhídrico 0,1 *N*, empleando la cantidad apropiada de ácido clorhídrico en lugar del ácido sulfúrico.

Determinaciones con solución de sulfato cromoso 0.1 N. — Las titulaciones deben efectuarse potenciométricamente, debido al color verde intenso del ion crómico; puede emplearse un potenciómetro sencillo (capítulo VI), porque el salto de potencial, en el punto final, es grande. El recipiente de titulación puede ser un frasco de 200 ml con cuatro aberturas. La abertura central lleva un tapón de goma con un tubo largo de entrada, para hacer burbujear nitrógeno, libre de oxígeno; las otras aberturas se emplean respectivamente para el electrodo de platino (alambre enrollado en espiral sobre un tubo de vidrio), el puente salino y la bureta. El pico de la bureta pasa por el orificio ancho de un tapón de goma; el mayor tamaño del orificio permite el escape de gas. El puente salino puede ser una solución de agar agar, al 3 por ciento, en solución saturada de sulfato de potasio, o en ácido sulfúrico *N*; el extremo opuesto del puente se coloca en una solución saturada de cloruro de potasio, que se halla en un vaso de precipitados, en el que se introduce el brazo lateral de un electrodo de calomel saturado. La solución, en el recipiente de titulación, se libera de oxígeno, haciéndole pasar una corriente de nitrógeno durante, por lo menos, 15 minutos, antes de efectuar la titulación.

La normalidad de la solución de sulfato cromoso puede verificarse valorándola con sulfato de cobre pentahidrato, p. a., en una solución que contenga gran cantidad de ion cloruro. El ion complejo tetraclorocuprato se reduce a un cloruro complejo de cobre monovalente, $[CuCl_2]^-$ ó $[CuCl_3]^{--}$:

$$[Cu\,Cl_4]^{--} + \varepsilon = [Cu\,Cl_2]^- + 2\,Cl^- \qquad (1)$$

y, finalmente, a cobre metálico

$$[Cu\,Cl_2]^- + \varepsilon = Cu + 2\,Cl^- \qquad (2)$$

La curva de titulación potenciométrica define claramente ambas etapas de la reducción; el cambio de potencial después de terminada la reacción (1), es muy grande y el punto final puede establecerse con gran precisión.

La titulación se efectúa de la manera siguiente: Se prepara una solución de sulfato de cobre pentahidrato p. a., 0,1 *M*. Se mezcla 50 ml de esta solución con 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y se titula a temperatura ambiente con solución de sulfato cromoso, en atmósfera de nitrógeno libre de oxígeno. El reactivo se agrega lentamente en la proximidad del segundo punto final, reacción (2), y se espera hasta que el potencial se estabilice después de cada agregado. Se efectúa la lectura del punto final en la curva de la titulación potenciométrica y se toma este valor para calcular la normalidad de la solución de sulfato cromoso.

La solución de sulfato cromoso puede valorarse, también,

con dicromato de potasio puro, mediante el agregado de un ligero exceso de hierro ferroso, a la solución de dicromato en ácido sulfúrico *N* y titulando el ion férrico que se produce, con la solución cromosa. Los potenciales se estabilizan muy rápidamente; lo que no ocurre cuando la solución de dicromato se titula directamente con la sal cromosa. Los detalles experimentales son los siguientes: se disuelve 0,2220 g de dicromato de potasio p.a. seco en unos 100 ml de ácido sulfúrico *N*, en el recipiente de titulación y, después de iniciar el burbujeo de nitrógeno libre de oxígeno se agrega 2 g de sulfato ferroso amónico puro. Se hace pasar nitrógeno durante 25-30 minutos y se titula con la solución de sulfato cromoso. La curva de titulación en el punto de equivalencia es simétrica, y el punto final puede determinarse con exactitud mediante el volumen que corresponde al mayor valor de * $\Delta E/\Delta V$.

YODIMETRíA Y YODOMETRíA

III, 99. Consideraciones generales. — La *yodimetría* comprende las determinaciones efectuadas con soluciones valoradas de yodo. La *yodometría* consiste en la valoración del yodo que se libera por oxidación de yoduro.

El potencial normal de oxidación de la reacción reversible

$$I_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2\,I^-$$

es de 0,535 voltios, por lo que el yodo es un oxidante mucho más débil que el permanganato de potasio, dicromato de potasio y sulfato cérico (tabla XVI). Los reductores fuertes que tienen un potencial de oxidación mucho más bajo, como el cloruro estannoso, ácido sulfuroso, sulfuro de hidrógeno y tiosulfato de sodio, reaccionan cuantitativa y rápidamente con el yodo, aún en solución ácida. Con reductores algo más débiles como arsénico trivalente y antimonio trivalente, la reacción es cuantitativa, solamente, cuando la solución se mantiene neutra o muy débilmente ácida; en estas condiciones el potencial de oxidación del reductor es mínimo o su poder reductor es máximo. Las ecuaciones para algunas reacciones se dan a continuación.

$$Sn^{++} + I_2 = Sn^{++++} + 2\,I^-$$
$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O = SO_4^{--} + 2\,H^+ + 2\,I^-$$
$$H_2S + I_2 = S + 2\,H^+ + 2\,I^-$$
$$2\,S_2O_3^{--} + I_2 = S_4O_6^{--} + 2\,I^-$$
$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,I^-$$

* ΔE = incremento de potencial.
ΔV = incremento de volumen de la solución valorada.
El volumen que corresponde a la relación de incrementos, es

$$V + \frac{\Delta V}{2}$$

(N. del T.)

Si un oxidante fuerte se trata, en solución neutra, o más usualmente ácida, con un gran exceso de ion yoduro, que reacciona como reductor, el oxidante se reduce cuantitativamente. En tales casos una cantidad equivalente de yodo se libera y entonces se lo puede titular con solución valorada de un reductor que, por lo común, es el tiosulfato de sodio. Ejemplos de esas titulaciones se ilustran con las ecuaciones siguientes:

$$
\begin{aligned}
2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,I^- &= 2\,Mn^{++} + 5\,I_2 + 8\,H_2O \\
Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,I^- &= 2\,Cr^{+++} + 3\,I_2 + 7\,H_2O \\
H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,I^- &= 2\,H_2O + I_2 \\
BrO_3 + 6\,H^+ + 6\,I^- &= Br^- + 3\,I_2 + 3\,H_2O \\
IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,I^- &= 3\,I_2 + 3\,H_2O \\
ClO_3^- + 6\,H^+ + 6\,I^- &= Cl^- + 3\,I_2 + 3\,H_2O \\
ClO^- + 2\,H^+ + 2\,I^- &= Cl^- + I_2 + H_2O \\
IO_4^- + 8\,H^+ + 7\,I^- &= 4\,I_2 + 4\,H_2O \\
2\,HNO_2 + 2\,H^+ + 2\,I^- &= 2\,NO + I_2 + 2\,H_2O \\
2\,Ce^{++++} + 2\,I^- &= 2\,Ce^{+++} + I_2 \\
2\,Cu^{++} + 4\,I^- &= 2\,CuI + I_2 \\
Cl_2 + 2\,I^- &= 2\,Cl^- + I_2 \\
Br_2 + 2\,I^- &= 2\,Br^- + I_2
\end{aligned}
$$

El potencial normal de oxidación de yodo yoduro es independiente del pH de la solución, siempre que el pH sea menor que 8; a pH más alto, el yodo reacciona con los iones oxhidrilo dando yoduro e hipoyodito, extremadamente inestable; el hipoyodito se transforma rápidamente en yodato y yoduro, por oxidación-reducción (dismutación):

$$
\begin{aligned}
I_2 + 2\,OH^- &= I^- + IO^- + H_2O \\
3\,IO^- &= 2\,I^- + IO_3^-
\end{aligned}
$$

Se ha visto en la secc. *I, 48*, que los potenciales de oxidación de ciertas sustancias aumentan considerablemente al aumentar la concentración de iones hidrógeno en la solución. Es lo que ocurre en las reacciones con permanganato, dicromato, arseniato, antimoniato, bromato, etc., con aniones que contienen oxígeno e interviene el ion hidrógeno en la reacción de reducción. Muchos aniones oxidantes débiles se reducen cuantitativamente por iones yoduro, si sus potenciales de oxidación se aumentan considerablemente por la presencia, en la solución, de una gran cantidad de ácido.

Mediante una regulación apropiada del pH de la solución, es posible, a veces, titular la forma reducida de una sustancia, con yodo y, la forma oxidada, después de la adición de yoduro, con tiosulfato de sodio. Así, en la oxidación-reducción: arsenito-arseniato.

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,I^-$$

la reacción es reversible. Para valores de pH comprendidos entre 4 y 9, el arsenito puede titularse con solución de yodo. En soluciones fuertemente ácidas; sin embargo, el arseniato se re-

duce a arsenito y se pone en libertad yodo. En la titulación con solución de tiosulfato de sodio, el yodo se elimina y la reacción va de derecha a izquierda.

Con ciertos oxidantes débiles, la reducción con yoduro a veces es dificultosa; pero puede llegarse a emplear la reacción, en determinaciones cuantitativas, mediante algunos de los métodos siguintes:

I) Aumentando la concentración de ion yoduro, como en la reacción:

$$2\,Fe^{+++} + 2\,I^{-} = 2\,Fe^{++} + I_2$$

II) Aumentando la concentración de ion hidrógeno, si se aumenta el potencial de oxidación del oxidante, como en el caso del arseniato.

III) Eliminando el yodo del medio en que se efectúa la reacción, ya sea por ebullición y recogiéndolo en un solvente apropiado, o bien extrayéndolo con un solvente no miscible, como cloroformo, tetracloruro de carbono o disulfuro de carbono.

IV) Desplazando el aire, con dióxido de carbono, del recipiente de titulación, si la reacción es lenta, en medio ácido, lo que se logra agregando dos ó tres porciones de medio gramo cada una de bicarbonato de sodio puro. La eliminación del aire debe efectuarse porque la velocidad de la reacción:

$$4\,I^{-} + 4\,H^{+} + O_2 = 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

que es extremadamente lenta en medio neutro, aumenta con la concentración del ion hidrógeno, de la solución, por la luz solar y por catalizadores como, por ejemplo, vestigios de cobre.

En ciertos casos, como en el análisis de óxidos superiores de manganeso y de plomo, se hierve el oxidante con ácidos clorhídrico o bromhídrico, y se recoge el cloro o bromo liberado, en exceso de solución de yoduro de potasio. Hervir directamente la muestra, en solución ácida de yoduro, no es conveniente porque el ácido yodhídrico es un reductor mucho más fuerte que el cloruro o bromuro y puede reaccionar con el hierro férrico, que es una impureza común en esos óxidos.

$$MnO_2 + 4\,H^{+} + 2\,Cl^{-} = Mn^{++} + Cl_2 + 2\,H_2O$$
$$Cl_2 + 2\,I^{-} = 2\,Cl^{-} + I_2$$
$$2\,Fe^{+++} + 2\,I^{-} = 2\,Fe^{++} + I_2$$

Empleo de la solución valorada de yoduro de potasio y yodato de potasio. — Esta solución es muy estable y con ácido produce yodo.

$$IO_3^{-} + 5\,I^{-} + 6\,H^{+} = 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

La solución valorada se prepara disolviendo una cantidad pesada de yodato de potasio puro, en una solución que contenga un ligero exceso de yoduro de potasio puro y diluyendo a un

volumen conocido. Esta solución tiene dos usos importantes. El primero es emplearla en las titulaciones, en lugar de una solución valorada de yodo (secc. *III, 102 A*) ; debe empleársela en soluciones de elevada acidez, no en medio neutro o de acidez baja.

El segundo empleo es la determinación yodométrica de ácidos, o la valoración de soluciones de ácidos fuertes. En la ecuación anterior, es evidente que la cantidad de yodo liberado es equivalente al ácido de la solución. Así, por ejemplo, si se trata 25 ml de una solución aproximadamente 0,1 *N* de un ácido fuerte con un ligero exceso de yodato de potasio (30 ml de solución de yodato de potasio 0,1 *N*, secc. *III, 102 A*) y un ligero exceso de solución de yoduro de potasio (por ejemplo, 10 ml de solución al 10 por ciento) y se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando como indicador almidón, se puede determinar fácilmente la normalidad del ácido.

III, 100. Reconocimiento del punto final. — Una solución acuosa de yodo y yoduro (yodo yoduro) posee un color amarillo intenso hasta pardo. Una gota de solución de yodo 0,1 *N* imparte un color perceptible, amarillo pálido, a 100 ml de agua, de modo que, en soluciones incoloras, el yodo puede ser, de por sí, indicador. Se emplea, como indicador, una solución de almidón, que es mucho más sensible. El almidón reacciona con el yodo, en presencia de yoduro, dando un complejo de adsorción de color azul intenso, que contiene yodo y yoduro y que es perceptible para concentraciones muy bajas de yodo. Así, si 100 ml de agua, que contengan 0,05-0,1 g de yoduro de potasio y unos cuantos mililitros de solución de almidón al 0,5 - 1 por ciento, adquiere un color azul característico por el agregado de una gota de yodo 0,1 *N*. La sensibilidad de la reacción del almidón corresponde a una concentración del yodo de $1 - 2 \times 10^{-5}$ *N* a unos 20° C, en presencia de una pequeña cantidad de yoduro ($> 0,001$ *N*). La reacción es menos sensible en ausencia de yoduro y, también, disminuye la sensibilidad si se aumenta la temperatura de la solución; a 50°C, es unas diez veces menor que a 25°C.

Una ventaja del almidón es su bajo costo. Posee las desventajas siguientes: 1º) Escasa solubilidad en agua fría; 2º) Inestabilidad de las suspensines en agua; 3º) Da con el yodo un complejo insoluble en agua, por lo que no debe agregarse este indicador al comenzar una titulación yodométrica (en la titulación de yodo, la solución de almidón no debe agregarse sino hasta poco antes del punto final, cuando la solución está ya casi decolorada) ; y 4º) Da un punto final poco seguro, especialmente con soluciones diluídas.

El almidón-glicolato de sodio (S. Peat, 1947) es más conveniente que el almidón, como indicador. Es un polvo no higroscópico, fácilmente soluble en agua caliente, y da una solución débilmente opalescente, estable durante muchos meses; no forma con yodo complejos insolubles en agua y, por eso, puede agregarse en cualquier etapa de la titulación. Con un exceso de yodo (por ejemplo, al principio de una titulación yodométrica con tiosulfato de sodio) el color de la solución que contiene 1 ml del indicador (solución acuosa al 0,1 por ciento) es verde; a medida que la concentración del yodo disminuye, el color vira a azul, que se torna intenso antes que se alcance el punto final. El punto final es muy nítido y reproductible, y no resulta inseguro aún en soluciones diluídas. Cuando en esta obra se recomiende el almidón, como indicador puede reemplazárselo ventajosamente por almidón-glicolato de sodio.

En algunas titulaciones se emplea tetracloruro de carbono en lugar de solución de almidón. Un litro de agua a 25° C disuelve 0,335 g de yodo, y el mismo volumen de tetracloruro de carbono, unos 28,5 g. De modo que el yodo es unas 85 veces más soluble en tetracloruro de carbono que en agua (coeficiente de distribución, *secc. I, 71*) ; la solución de tetracloruro de carbono es fuertemente coloreada. Cuando se agrega una pequeña cantidad de tetracloruro de carbono a una solución acuosa que contiene yodo, y se agita, la mayor parte del yodo se disuelve en el tetracloruro de carbono, que se separa y deposita en el fondo, pues es más denso y no es miscible con el agua, y, el color de esta capa líquida orgánica es mucho más intenso que el de la solución acuosa original. El color violeta rojizo del yodo, en el tetracloruro de carbono, es visible en concentraciones muy bajas; así, si se agita 5 ml de tetracloruro de carbono con 50 ml de yodo $2 \times 10^{-5} N$, se produce una coloración violeta perfectamente perceptible en la capa de tetracloruro. Esto permite efectuar determinaciones yodométricas con relativa facilidad. Las titulaciones se realizan en frascos de 250 ml con tapas de vidrio esmerilado. Después de agregar un exceso de solución de yoduro de potasio y 5 - 10 ml de tetracloruro de carbono a la solución a valorar, se inicia la titulación con tiosulfato de sodio. Al comienzo, la presencia de yodo, en la solución acuosa es perceptible y es suficiente una suave agitación circular del líquido. Hacia el final de la titulación, se tapa el frasco y se sacude, después de cada agregado de solución de tiosulfato de sodio; se alcanza el punto final cuando el tetracloruro de carbono se ha decolorado. Resultados igualmente satisfactorios pueden obtenerse con cloroformo.

El punto final puede determinarse también potenciométricamente (secc. *I, 51* y capítulo VI).

Preparación y empleo de la solución de almidón.—Se hace una pasta con 1 g de almidón soluble y una pequeña cantidad de agua y se agrega con agitación continuada, 100 ml de agua a ebullición y se hace hervir durante 1 minuto. Se deja enfriar y se agrega 3 g de yoduro de potasio. Esta solución puede conservarse durante un largo período, bajo una capa de tolueno, en frasco cerrado. *

Si no se dispone de almidón soluble, se macera 1 g de almidón común con una cantidad pequeña de agua fría, y se agrega lentamente a 100 ml de agua en ebullición y se hierve durante 2 minutos. Se enfría y se filtra. Esta solución no puede conservarse con seguridad durante más de unos días.

Únicamente debe usarse una solución de almidón recién preparada o conservada convenientemente. Se emplean 2 ml de solución al 1 por ciento, por cada 100 ml de solución a titular; debe agregarse siempre igual volumen de solución de almidón para cada titulación. En la titulación de yodo debe agregarse la solución de almidón un poco antes del punto final. La decoloración de la solución de yodo es una buena indicación de la proximidad del punto final en una titulación yodométrica, lo que permite agregar el indicador en el momento apropiado. Si la solución de almidón se agrega cuando la concentración de yodo es alta, algo del yodo puede quedar adsorbido, aún en el punto final. El blanco del indicador es muy pequeño y puede desecharse en titulaciones yodométricas y yodimétricas empleando soluciones valoradas 0,1 *N;* para soluciones más diluídas, se lo debe determinar en una solución que tiene la misma composición que la solución titulada, en el punto final.

No puede emplearse solución de almidón, en solución alcohólica, ni en un medio fuertemente ácido, porque se produce la hidrólisis del almidón. **

*Preparación y empleo del indicador almidón-glicolato de sodio.****—El almidón-glicolato de sodio, preparado como se indicará más adelante, se disuelve lentamente en agua fría, y rápidamente en caliente. Se disuelve bien mezclando, por ejemplo, 5 g de almidón-glicolato de sodio finamente pulverizado con 1 - 2 ml de alcohol etílico, agregando 100 ml de agua fría y llevando a ebullición durante unos minutos, mientras se agita fuertemente; se obtiene una solución ligeramente opalescente. Esta solución madre, al 5 por ciento, se diluye, cada vez que se la requiera,

* También se puede agregar 0,1 g de timol a los 100 ml de agua a ebullición, antes de efectuar la mezcla con el almidón; así, la solución se conserva varios meses.

Se puede emplear también, como conservador de la solución de almidón, unos mg yoduro mercúrico. *(N. del T.)*

** Como medida de seguridad debe probarse la solución de almidón antes de emplearla.

*** De acuerdo con la información suministrada gentilmente (1950) por el profesor S. Peat, D. Sc., F. R. S.

a 0,1 por ciento. La concentración más conveniente al emplearla como indicador es de 1 mg % ml, es decir que se debe agregar 1 ml de la solución acuosa al 0,1 por ciento por cada 100 ml de la solución a titular.

*Preparación de almidón-glicolato de sodio.** — Se maceran 10 g de almidón de papa, con agua fría, hasta obtener una pasta blanda y se agita fuertemente la pasta en unos 160 ml de agua a ebullición. Se continúa agitando, a ebullición, durante 30 minutos y se deja enfriar la dispersión a temperatura ambiente. Se agrega 30 ml de solución de hidróxido de sodio al 50 por ciento y se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se calienta la solución alcalina a 50° C, durante 30 minutos, mientras, se agrega una solución caliente (a 50° C) de 5 g de monocloroacetato de sodio en 20 ml de agua. Se continúa la agitación de la solución viscosa durante 3 horas y se deja en reposo hasta el día siguiente, a temperatura ambiente. Se neutraliza con ácido acético diluído. La solución neutra se dializa durante 3 días en una bolsa de "celofán" en corriente de agua. El almidón-glicolato de sodio se precipita por adición de un exceso de alcohol etílico; una cantidad pequeña de cloruro de sodio (< 0,1 %) favorece la precipitación.

El precipitado puede purificarse posteriormente, por extracción en un aparato de Soxhlet, con agua-alcohol etílico (10 + 90 en volumen); finalmente, el producto se lava sucesivamente, con alcohol absoluto y éter anhidro y se seca en un desecador al vacío. El producto contiene, en promedio un grupo glicolato por cada 10 moléculas de glucosa.

En yodimetría y yodometría se emplean las soluciones siguientes: Yodo, tiosulfato de sodio, arsenito de sodio, yodato de potasio, bromato de potasio y cloramina T. Todas estas soluciones se tratan a continuación.

III, 101. Preparación del tiosulfato de sodio 0,1 N. — *Consideraciones generales.* — El tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, se obtiene, fácilmente, muy puro; pero hay cierta incertidumbre con respecto a su contenido exacto de agua, debido a la naturaleza eflorescente de la sal o por otras razones, por lo que esta sal no puede emplearse como patrón primario. Actúa como reductor de acuerdo con la ecuación.

$$2\,S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2\,\varepsilon$$

el equivalente gramo del tiosulfato de sodio pentahidrato es un

* Hay en el comercio un almidón-glicolato de sodio de la British Drug Houses, Ltd., Poole, Dorset. Los productos del comercio deben usarse, generalmente, en concentraciones altas: 1 ml de solución al 1 por ciento.

mol, o sea 248,20 g *. Una solución aproximadamente 0,1 N se prepara disolviendo en agua unos 25 g de tiosulfato de sodio cristalizado, p.a., en un matraz aforado de un litro, llevando a volumen y homogeneizando. La solución se valora por cualesquiera de los métodos que se describen más adelante. A continuación se hacen algunas referencias breves respecto de la estabilidad de las soluciones de tiosulfato. Las soluciones preparadas con agua de conductividad son perfectamente estables. Sin embargo, el agua destilada común suele contener dióxido de carbono, lo que puede motivar la reacción lenta que produce azufre y bisulfito.

$$S_2O_3^{--} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S$$

Además, la alteración puede ser debida a una acción bacteriana *(thiobacillus thioparus)*, en particular, si la solución se ha dejado en reposo durante algún tiempo. Por estos motivos deben cumplirse las recomendaciones siguientes:

I) Preparar la solución con agua destilada recién hervida.

II) Agregar 1 ml de cloroformo, 10 mg de yoduro mercúrico ó 1,0 g de cianuro mercúrico por litro, así se mejora la conservación de la solución. La adición de álcalis, carbonato de sodio o bórax no se recomienda por que aceleran la reacción:

$$S_2O_3^{--} + 2\,O_2 + H_2O = 2\,SO_4^{--} + 2\,H^+$$

III) Se debe evitar la exposición a la luz, pues aumenta la velocidad de las reacciones que alteran el tiosulfato.

La valoración de soluciones de tiosulfato se puede efectuar con yodato de potasio, bromato de potasio, dicromato de potasio, cobre, yodo, permanganato de potasio o sulfato cérico. Debido a la volatilidad del yodo y a la dificultad de preparar yodo puro, este método no es apropiado para principiantes. Sin embargo, si se dispone de una solución valorada de yodo (secciones *III, 103, 104)*, se la puede emplear para la valoración de soluciones de tiosulfato.

Técnica. — Se pesa 25 g de cristales de tiosulfato de sodio p.a., $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, se disuelve en agua destilada y hervida, y se lleva a volumen, en un matraz aforado de un litro, con agua hervida. Si la solución debe conservarse durante más de unos días se agrega 1,0 g de cianuro mercúrico, 0,01 g de yoduro mercúrico ó 1 ml de cloroformo.

---

* Al mismo resultado se llega mediante las ecuaciones:

$$I_2 + 2\,\varepsilon = 2\,I^-$$

$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$$

También, se puede considerar que el tiosulfato de sodio reacciona con un oxidante débil, de acuerdo con la ecuación:

$$2\,Na_2S_2O_3 + O + H_2O = Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH$$

Lo que conduce al mismo resultado, es decir, el equivalente gramo es un mol.

El tiosulfato de sodio anhidro como patrón primario. — El tiosulfato de sodio anhidro es estable a 120° C durante largo tiempo y no es muy higroscópico. Se lo puede usar como patrón primario. Un tiosulfato de sodio anhidro, de calidad p.a. se halla en el comercio; * puede contener aproximadamente 1 por ciento de agua y debe secarse a constancia de peso, a 100 - 120° C, antes de emplearlo.

Se puede preparar tiosulfato de sodio anhidro a partir de cristales pentahidrato p.a. por uno de los métodos siguientes:

1) *Deshidratación en corriente de aire.* — Se colocan 40 -50 g de tiosulfato de sodio pentahidrato en un frasco de boca ancha con tapón de corcho trihoradado provisto de un termómetro, un tubo de entrada que llega hasta 1 cm del fondo del frasco y un tubo corto hasta debajo del tapón. Se coloca el frasco en un baño de aire ** y se calienta; se mantiene el contenido del frasco a 100 - 115° C, mientras se hace pasar por el líquido (sal fundida en su agua de cristalización) una corriente de aire, succionando con trompa de agua. El contenido del frasco se solidifica en menos de 1 hora. Se deja enfriar, se saca el sólido del frasco mediante una varilla gruesa de vidrio (con cuidado), se pulveriza en un mortero de vidrio, se seca a 110 - 120° C, durante 2 horas, y se deja enfriar en un desecador, cargado con cal viva triturada.

2) *Deshidratación en un vaso de precipitados abierto.* — Se colocan 50 g de tiosulfato de sodio pentahidrato p.a. en un vaso de 100 ml en un baño de aire. Se fija un termómetro de modo que el bulbo esté cerca del fondo del vaso. Se coloca un agitador de vidrio a paletas, inclinado 45°, de manera que cuando los cristales hayan fundido, la mitad de las paletas estén en el líquido y la otra mitad fuera; así aumenta la velocidad de deshidratación y, también, se evita la formación de una masa aglomerada de sal anhidra. Se mantiene la temperatura en el interior del vaso a 100 - 115° C, mientras se agita mecánicamente. El contenido del vaso se solidifica en menos de 1 hora y luego puede sacarse fácilmente. Se pulveriza la sustancia sólida, se seca a 110 - 120° C durante 2 - 3 horas y se deja enfriar en un desecador cargado con cal viva. El método puede adaptarse para una preparación en gran escala.

La pureza del producto (que se determina titulando con yodato de potasio, secc. *III, 102*) es superior al 99,9 por ciento.

---

* Por ejemplo: de Merck and Co., Inc., Rahway, N. J., EE. UU.; de Mallinckrodt Chemical Works, 70 - 74 Gold Street, New York, N. J. y de J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. J., EE. UU.

** Ver, por ejemplo, fig. *II, 5, 3* en la obra del autor *Text Book of Practical Organic Chemistry*, Second Edition, 1951 (Longmans, Green and Co.).

III, 102. Valoración de soluciones de tiosulfato de sodio. — *A. Con yodato de potasio.* — El yodato de potasio p. a. tiene una pureza no inferior a 99,9 por ciento; se puede secar a 120° C; reacciona con yoduro de potasio en solución ácida dando yodo: *

$$KIO_3 + 5\,KI + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

Su equivalente gramo, como oxidante, es 1/6 de mol, ** o sea, 214,02 g ÷ 6; la solución 0,1 *N* contiene 3,567 g de yodato de potasio por litro.

Se pesa, al 0,1 mg, 0,14 - 0,15 g de yodato de potasio puro, seco; se disuelve en 25 ml de agua destilada, hervida y fría; se agregan 2 g de yoduro de potasio, libre de yodato *** y 5 ml de ácido sulfúrico 2 *N* (1). Se titula el yodo liberado, con la solución de tiosulfato, agitando de continuo. Cuando el color de la solución es amarillo pálido, se diluye a unos 200 ml con agua destilada, se agrega 2 ml de solución de almidón y se continúa la titulación, hasta que el color vire de azul a incoloro. Se repite la valoración con otras dos porciones similares de yodato de potasio.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$$1\ \text{ml de}\ Na_2S_2O_3\ N \cong 0{,}035\,67\ \text{g de}\ KIO_3$$

Nota. 1. El yodato de potasio tiene un equivalente gramo pequeño (35,67 g), de modo que el error de pesada de 0,14-0,15 g puede ser apreciable. En este caso es más conveniente pesar, al 0,1 mg, 3,567 g de sal p.a. (si la pesada es algo diferente, se calcula la normalidad exacta), se disuelve en agua, se lleva volumen en un matraz aforado de 1 litro y se homogeneiza. Se agregan a 25 ml de esta solución un exceso de yoduro de potasio puro (1 g de la sal sólida ó 10 ml de una solución al 10 %) y 3 ml de ácido sulfúrico 2 *N;* el yodo liberado se titula en la forma ya indicada. Se repite la titulación y los resultados deben concordar en 0,1 ml, de no ser así se efectúa una tercera titulación. Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio (secc. *III, 4 A*).

B. Con bromato de potasio. — El bromato de potasio tiene propiedades muy similares al yodato de potasio; con la ventaja de ser más barato. El bromato de potasio p.a. tiene una pu-

---

*

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,I_2 + 3\,H_2O$$

$$5 \times \quad I^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,I_2 + \varepsilon$$

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,I^- \rightleftharpoons 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

(N. del T.)

**

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons I^- + 3\,H_2O$$

(N. del T.)

*** La ausencia de yodato se comprueba agregando ácido sulfúrico diluído; no debe obtenerse, en seguida, una coloración amarilla. Si se agrega almidón no debe producirse, de inmediato, una coloración azul.

reza no inferior a 99,9 por ciento. Se lo puede secar a 120 - 150° C y la solución acuosa es estable. Reacciona con yoduro de potasio, en solución ácida, de acuerdo con la ecuación *

$$KBrO_3 + 6\,KI + 6\,HCl = KBr + 6\,KCl + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

El equivalente gramo, como oxidante, es 1/6 de mol; la solución 0,1 *N* contiene 167,02/60, o sea, 2,784 g de bromato de potasio por litro.

Se pesa, al 0,1 mg, 0,11 - 0,12 g de bromato de potasio puro, seco (1). Se disuelve en 35 ml de agua destilada, hervida y fría; se agregan 2 g de yoduro de potasio libre de yodato y 5 ml de ácido clorhídrico 4 *N* (2). Se titula con solución de tiosulfato de sodio hasta que la mayor parte del yodo liberado haya reaccionado; se diluye con 150 ml de agua destilada, se agrega, entonces, 2 ml de solución de almidón recién preparada y se termina la titulación. Se repite la determinación con otras dos porciones similares de bromato de potasio.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$$1\text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 0{,}04904\text{ g de } K_2C_2O_7$$

Notas. 1. Resulta más conveniente preparar una solución 0,1 *N* pesando, al 0,1 mg, 2,784 g de bromato de potasio p.a., disolviéndolo en agua, llevando a volumen en un matraz aforado de 1 litro y homogeneizando (ver *nota* 1 en *A*). Se agregan a 25 ml de esta solución un exceso de yoduro de potasio puro (1,5 g de la sal sólida ó 15 ml de la solución al 10 %) y 4-5 ml de ácido clorhídrico 4 *N*, y el yodo liberado se titula en la forma ya indicada. Las titulaciones deben concordar en 0,1 ml; de no ser así, se efectúa una tercera titulación. Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

2. Se requiere una acidez mayor que para las soluciones de yodato de potasio. La reacción es algo más lenta; la adición de unas gotas de solución de molibdato de amonio aumenta considerablemente la velocidad de la reacción.

C. Con dicromato de potasio. — El dicromato de potasio es reducido por una solución ácida de yoduro de potasio, a sal crómica verde, liberándose una cantidad equivalente de yodo.**

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KI + 14\,HCl = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,I_2 + 7\,H_2O$$

---

* $BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O$

$6 \times \quad I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,I_2 + \varepsilon$

$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,I^- \rightleftharpoons Br^- + 3\,I_2 + 3\,H_2O$

(N. del T.)

** $Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$

$6 \times \quad I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,I_2 + \varepsilon$

$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,I^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{+++} + 7\,H_3O^+ + 3\,I_2$

(N. del T.)

Esta reacción puede motivar errores, debido a que: 1) no es instantánea, y 2) el ácido yodhídrico (del exceso de yoduro y ácido) se oxida fácilmente por el aire, particularmente en presencia de sales crómicas. Es conveniente hacer pasar una corriente de dióxido de carbono por el frasco de titulación antes y durante la titulación (un método más sencillo, pero menos eficiente, es agregar una cantidad pequeña de bicarbonato de sodio a la solución ácida y mantener el frasco cubierto, tanto como fuere posible), y esperar unos 5 minutos para que llegue a su término.

Se pone 100 ml de agua destilada recién hervida y fría, en un frasco cónico de 500 ml, de preferencia con tapa de vidrio; se agregan 3 g de yoduro de potasio libre de yodato y 2 g de bicarbonato de sodio puro y se sacude hasta que se disuelvan las sales. Se agregan, lentamente, 6 ml de ácido clorhídrico concentrado mientras se hace girar suavemente el frasco para mezclar las soluciones y 25 ml de solución valorada de dicromato de potasio 0,1 *N* (1), se mezcla bien la solución y se lavan las paredes del frasco, con una cantidad pequeña de agua hervida, mediante una piseta. Se tapa el frasco (o se cubre con un vidrio de reloj pequeño) y se deja, en la oscuridad, durante 5 minutos para que la reacción llegue a ser cuantitativa. Se lava el tapón o el vidrio de reloj y se diluye la solución con 300 ml de agua recién hervida y fría. Se titula el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio, mientras se agita de continuo y circularmente, para que las soluciones se mezclen bien. Cuando la mayor parte del yodo ha reaccionado, lo que se reconoce porque la solución toma un color verde amarillento, se agrega 2 ml de solución de almidón y se lavan las paredes del frasco; la solución adquiere un color azul. Se continúa la adición del tiosulfato de sodio, gota a gota, mientras se agita circularmente y de continuo, hasta que una gota haga virar el color, de azul verdoso, a verde pálido. El punto final es nítido y se observa fácilmente con buena iluminación, sobre fondo blanco. Se efectúa una determinación en blanco, substituyendo la solución de dicromato de potasio con agua destilada; si el yoduro de potasio se halla libre de yodato, el valor de esta determinación debe ser desestimable. Se repite con otras dos porciones de 25 ml de la solución de dicromato.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\, N \cong 0{,}049\,04 \text{ g de } K_2Cr_2O_7$$

Nota. 1. Si se prefiere, se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,2 g de dicromato de potasio p.a., se disuelve en 50 ml de agua hervida y fría, y se efectúa la titulación en la forma ya indicada.

En la técnica siguiente se emplea un vestigio de sulfato de cobre como catalizador, para aumentar la velocidad de la reacción; esto permite emplear un ácido más débil (ácido acético) con lo que se disminuye la oxidación del ácido yodhídrico por el aire. Se ponen 25 ml de dicromato de potasio 0,1 *N* en un frasco cónico de 250 ml, se agregan 5 ml de ácido acético glacial, y 5 ml de sulfato de cobre 0,001 *M;* se lavan las paredes del frasco con agua destilada. Se agrega 30 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y se titula el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio aproximadamente 0,1 *N*, agregando como indicador, hacia el final de la titulación, una cantidad pequeña de solución de almidón. La titulación puede terminarse en 3 - 4 minutos, después de la adición de solución de yoduro de potasio. Se resta 0,05 ml para tener en cuenta el yodo liberado por el sulfato de cobre que se emplea como catalizador. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de dicromato.

D. Con cobre. — Este método se recomienda, únicamente cuando va a usarse la solución de tiosulfato, para la determinación de cobre. Las torneaduras de cobre p.a. (preparadas con cobre electrolítico) tienen una pureza mayor que 99,9 por ciento*

Se pesa, al 0,1 mg, unos 0,25 g de torneaduras de cobre puro, se pasa a un frasco cónico de 250 - 350 ml y se disuelve en una mezcla de 3 ml de ácido nítrico concentrado y 6 ml de agua. Se diluye hasta 25 ml con agua, se calienta a ebullición, se agrega 1,0 g de úrea y se hierve la solución durante 1 - 2 minutos. La úrea elimina totalmente el ácido nitroso y los óxidos de nitrógeno que interfieren en la determinación.** Se enfría la solución y se agrega, lentamente, solución de hidróxido de amonio 6 *N*, hasta que se forme un escaso precipitado permanente de hidróxido cúprico. Se agrega 5 ml de ácido acético a la solución casi neutra. Se enfría la solución y se agrega 2 g de yoduro de potasio disuelto en 30 ml de agua (ó 20 ml de una solución al 10 %), se cubre el frasco con un vidrio de reloj y se deja estar durante 1 minuto. Se titula el yodo liberado con la solución de tiosulfato, hasta que el color pardo debido al yodo haya pasado a amarillo pálido. Se agrega 2 ml de solución de almidón, y se continúa la titulación con el tiosulfato, agitando de continuo,

* El Bureau of Analysed Samples, Ltd., de Middlesbrough, Inglaterra, suministra torneaduras de cobre de 99,9 por ciento de pureza. ("British Chemical Standard").

** Cuando hay nitrito y óxido nítrico, aun en cantidades muy pequeñas, interfieren. El nitrito, en solución ácida reacciona de acuerdo con la ecuación:

$$2\ NO_2^- + 2\ I^- + 4\ H^+ = 2\ NO + I_2 + 2\ H_2O$$

El óxido nítrico se oxida por el aire a peróxido de nitrógeno, que reacciona con el yoduro para formar más óxido nítrico y yodo, el ciclo se repite. Por esta razón, si hay un vestigio de óxido nítrico en la solución, no se puede obtener un punto final permanente, en la titulación con solución de tiosulfato, en presencia de almidón. El color retorna rápidamente después de cada eliminación de yodo.

hasta que una gota haga virar el color de azul a blanco amarillento.* El yoduro cuproso está siempre coloreado por "yoduro de almidón" adsorbido y no tiene un color blanco puro en el punto final. Se repite la determinación con otras dos porciones de unos 0,25 g de cobre.

Cuando se emplea como indicador solamente almidón, el yodo no reacciona totalmente con el tiosulfato de sodio y, por esto, la concentración de la solución de tiosulfato que se determina, mediante el cobre, es ligeramente más alta (aproximadamente 3 %) que si se valora con yodato de potasio o yodo. Es por esta razón que el método no se recomendó, excepto cuando la solución de tiosulfato se debe emplear posteriormente para determinar cobre.

Ha hecho notar H. W. Foote (1938) que el yodo adsorbido por el yoduro cuproso se libera y reacciona con el tiosulfato, si se agrega un tiocianato soluble a la solución, antes que se llegue al punto final. En estas condiciones, el yodo total liberado es equivalente al cobre; el punto final es nítido y el precipitado llega a ser casi blanco. Esta simple modificación permite el empleo de cobre puro para la valoración de soluciones de tiosulfato. La *técnica* es exactamente igual a la anterior. La solución de tiosulfato se agrega hasta que el color amarillo pardo, debido al yodo, casi haya desaparecido; se agrega, entonces, 2 ml de solución de almidón y la titulación se continúa hasta cerca del punto final, es decir, hasta que el color azul comience a atenuarse. Se agrega, entonces, 1,5 - 2 g de tiocianato de amonio p. a. (para liberar el yodo adsorbido), y la titulación se prosigue hasta que el color azul desaparezca.

La reacción principal es la siguiente:

$$2\,Cu^{++} + 4\,I^- \rightleftharpoons 2\,CuI + I_2$$

La reacción se produce de izquierda a derecha debido a la escasa solubilidad del yoduro cuproso en las condiciones experimentales en que se opera.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$$1\text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 0{,}06357 \text{ g de Cu}$$

E. Con yodo puro. — El yodo puro se prepara como se describe, en la secc. *II, 12 B.* Sublimación. Este método tiene la ventaja de dar un valor directo, pero con el inconveniente de que se necesita preparar yodo puro y seco, y la dificultad de pesar, al 0,1 mg, yodo, que es volátil. El yodo se pesa en un pesafiltro, disuelto en una solución concentrada de yoduro de potasio; la solución de yodo en yoduro de potasio tiene menor tensión de vapor y disminuye su volatilidad.

---

* Resulta más nítido el punto final, agregando 1-2 gotas de nitrato de plata 0,1 *N*; el color amarillo del yoduro de plata neutraliza el tono purpurino que tiene el yoduro cuproso.

Se eligen dos o tres pesafiltros pequeños con tapas esmeriladas que ajusten bien y de un tamaño que permita que pasen fácilmente por el cuello de un frasco cónico de 350 - 500 ml. En cada uno de ellos se pone 2 - 2,5 g de yoduro de potasio, libre de yodato y 0,5 ml de agua; se tapa el pesafiltros y se pesa, al 0,1 mg. Se destapa, se agrega rápidamente 0,4 - 0,5 g de yodo puro, se vuelve a tapar rápidamente, y se pesa al 0,1 mg. La diferencia entre las dos pesadas da el peso del yodo. Se introduce el pesafiltros por el cuello del frasco cónico, que se mantiene en una posición inclinada y que contiene 200 ml de agua y 1 g de yoduro de potasio puro. Se procede de modo que el pesafiltros resbale al fondo del frasco, pero cuando se lo va a dejar caer, se le saca la tapa y también se la deja caer al fondo. Así se evitan pérdidas de yodo. Si los contenidos de los pesafiltros se pasan al frasco cónico, lavando con agua, pueden ocurrir pérdidas pequeñas de yodo. Se titula la solución, que contiene un peso conocido de yodo, con la solución de tiosulfato de sodio. Cuando la solución es de color amarillo pálido, se agrega 2 ml de solución de almidón y, la titulación se prosigue, gota a gota, hasta que el color azul desaparezca. Se repite la determinación con los otros dos pesafiltros similares que contienen 0,4 - 0,5 g de yodo.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\, N \cong 0{,}126\,92 \text{ g de I}$$

F. Con solución valorada de yodo. — Si se dispone de una solución de yodo que se ha valorado con óxido arsenioso (secc. *III, 104 A*), se la puede emplear en la valoración de una solución de tiosulfato de sodio. La técnica es similar a la dada en *E*.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio en base a la de la solución de yodo (secc. *III, 4 A*).

G. Con permanganato de potasio. — Este método emplea un patrón secundario y es el menos seguro de todos los que se han descripto. Pueden obtenerse resultados satisfactorios si se observan estrictamente las condiciones experimentales que se dan a continuación. Si se agrega solución de permanganato de potasio a una solución ácida que contiene yoduro de potasio, se produce la reacción siguiente *.

$$2\,KMnO_4 + 10\,KI + 16\,HCl = 12\,KCl + 2\,MnCl_2 + 5\,I_2 + 8\,H_2O$$

Se toma 25 ml de solución de permanganato de potasio 0,1 *N*

---

*
$$2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad 2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,\varepsilon$$
$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,I^- \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 5\,I_2 + 8\,H_2O$$

(N. del T.)

y se pasa a un frasco cónico de 350 ml, de preferencia con tapa esmerilada, que contenga una solución de 6 g de yoduro de potasio en 50 ml de agua y 2 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se deja estar, en la oscuridad, durante 10 minutos. Se titula el yodo que se ha liberado, con la solución de tiosulfato de sodio, hasta que la solución presente un color amarillo pálido, se agrega 2 ml de solución de almidón y se continúa la titulación hasta que desaparezca el color azul. Se efectúa una determinación en blanco, en la que se sustituye los 25 ml de solución de permanganato de potasio por 25 ml de agua; se resta el volumen de solución de tiosulfato consumido en el blanco, del que se ha empleado en la primera titulación. Se repite la determinación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de permanganato.

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.*

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\, N \cong 0{,}031\,61 \text{ g de } KMnO_4$$

H. Con sulfato cérico. — Este método para la valoración de soluciones de tiosulfato de sodio recurre al empleo de un patrón secundario; da resultados satisfactorios siempre que se observen con escrupulosidad las condiciones experimentales del caso; la solución de sulfato cérico contiene ácido libre lo que puede motivar errores apreciables.

Para una solución de sulfato cérico 0,1 N (secc. *III, 74* y *75*), se emplea una solución que contenga 0,5 - 0,7 g de tiosulfato de sodio pentahidrato ó 25 ml de una solución de tiosulfato de sodio 0,1 N, 0,3 - 0,4 g de yoduro de potasio puro, 20 ml de solución de almidón al 0,2 por ciento, se diluye a 250 ml, y se titula con la solución de sulfato cérico hasta el punto final indicado por la coloración azul del "yodo-almidón".

$$2\,Ce^{++++} + 2\,I^- \rightleftarrows 2\,Ce^{+++} + I_2$$
$$I_2 + 2\,S_2O_3^{--} \rightleftarrows S_4O_6^{--} + 2\,I^-$$

Se calcula la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.**

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\, N \cong 0{,}332\,3 \text{ g de } Ce(SO_4)_2$$

III, 103. Preparación de una solución de yodo 0,1 N. — *Consideraciones generales.* La solubilidad del yodo en agua es de 0,335 g/l a 25° C. Además del inconveniente que representa esta pequeña solubilidad, la tensión de vapor de yodo es muy apreciable y, por esto, las soluciones van disminuyendo de concentración, debido a las pérdidas por volatilización. Estos inconve-

* Teniendo en cuenta el volumen empleado en la titulación y el volumen y normalidad del permanganato de potasio, pues es

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

(N. del T.)

** Ver llamada anterior correspondiente a *G.* (*N. del T.*).

nientes se evitan disolviendo el yodo en una solución acuosa de yoduro de potasio, el yodo se disuelve fácilmente y cuanto más concentrada es la solución de yoduro de potasio, tanto mayor es la solubilidad. El aumento de solubilidad se debe a la formación de un ion triyoduro (yodo-yoduro).

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

El yodo en la solución resultante tiene una tensión de vapor mucho más baja que la solución en agua pura, por consiguiente, la pérdida, por volatilización, disminuye considerablemente. No obstante, la tensión de vapor es todavía apreciable, de modo que *siempre debe tenerse la precaución de mantener cerrados los recipientes que contienen soluciones de yodo.* Cuando una solución de yodo en solución de yoduro se titula con un reductor, el yodo libre reacciona con el reductor, se desplaza el equilibrio hacia la izquierda y, finalmente, todo el triyoduro (yodo-yoduro) se descompone, de modo que la solución se comporta como si fuera una solución de yodo libre.

La solución de yodo ataca la goma, por esto debe usarse, siempre, en buretas con llaves de vidrio. Como el yodo y los yoduros son relativamente caros, *todas las soluciones residuales o precipitados que contienen yodo, en cualquier forma, deben recogerse en un recipiente rotulado "Residuos de Yodo".*

En la preparación de soluciones valoradas de yodo debe emplearse yodo resublimado p. a. y yoduro de potasio libre de yodato. La solución puede valorarse con óxido arsenioso puro o tiosulfato de sodio anhidro puro o con una solución de tiosulfato de sodio, que se ha valorado recientemente con yodato de potasio. En trabajos de alta precisión se puede pesar directamente yodo, purificado expresamente, teniendo en cuenta la volatilidad de esta sustancia, este método no se recomienda para principiantes. Se menciona al solo efecto de completar el tema.

La ecuación:

$$I_2 + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2\,I^-$$

indica que el equivalente gramo es igual átomo gramo, o sea, 126,92 g *.

Técnica. Preparación de yodo 0,1 N. Método A. — Se disuelve 20 g de yoduro de potasio libre de yodato p. a. en 30 - 40 ml de agua en un matraz aforado de 1 litro, con tapa esmerilada. Se pesa unos 12,7 g de yodo p. a. resublimado sobre vidrio de reloj, empleando una balanza común (no debe hacerse en balanza analítica, debido a los vapores de yodo) y se pasa, mediante un embudo pequeño, seco, al matraz aforado que contiene la solución concentrada de yoduro de potasio. Se tapa el matraz

* Lo que también antes se deducía de la ecuación hipotética.

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HI + O$$

y se agita, hasta que el yodo se haya disuelto. Se deja la solución en reposo unos 20 minutos, para que tome la temperatura ambiente, se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza.

La solución de yodo se conserva bien en frascos pequeños con tapa de vidrio esmerilado; se llenan totalmente y se los guarda en lugar frío y oscuro.

Método B. Se purifica yodo p. a., resublimado, como se describió en la secc. *II, 12 B*. Se ponen 20 g de yoduro de potasio puro y 5 ml de agua en un pesafiltros grande con tapa de vidrio esmerilada que ajuste bien. Se disuelve el yoduro totalmente, agitando suavemente. Cuando el pesafiltros y el contenido hayan adquirido la temperatura ambiente, se pesa al 0,1 mg.

Se pesa 6,0 - 6,5 g de yodo purificado, en una balanza común, y se pasa, cuidadosamente, sin producir salpicaduras, al pesafiltros. Se deja estar (durante unos 20 minutos, para que tome la temperatura ambiente), y se pesa nuevamente al 0,1 mg. Inmediatamente de efectuada la pesada, se pasa la solución, cuantitativamente, a un matraz aforado de 500 ml con tapa esmerilada; se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. Se tapa el matraz y se lo conserva en lugar oscuro.

Se calcula la normalidad de la solución de yodo a partir del peso del yodo puro empleado. Una solución 0,1 *N* contiene 12,692 g de yodo por litro.

III, 104. Valoración de soluciones de yodo *. *A. Con óxido arsenioso. — Consideraciones generales.* El óxido arsenioso p. a., de 99,9 por ciento de pureza, puede adquirirse en el comercio; el U. S. Bureau of Standards suministra un producto de 99,99 por ciento de pureza con certificado **. Esta sustancia es un excelente patrón primario para la valoración de soluciones de yodo. La reacción entre óxido arsenioso y yodo es reversible ***:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^-$$

y marcha, cuantitativamente, de izquierda a derecha, si se elimi-

* Preparada por el *Método A*, secc. *III, 103*.

** Un óxido arsenioso de 99,95 por ciento lo provee Mallinckrodt Chemical Works, EE. UU. Si hubiere duda con respecto a la pureza del óxido arsenioso, se lo purifica de la siguiente manera: se disuelve en ácido clorhídrico (1 + 2), en caliente, se filtra y se enfría el filtrado para que cristalice el óxido arsenioso. Se vierte la solución sobrenadante, se lavan los cristales con agua, se secan a 105 - 110° C durante 1 - 2 horas y, finalmente se sublima (secc. *II, 12 B*). El sublimado se puede secar durante 12 - 24 horas en un desecador cargado con ácido sulfúrico concentrado.

El óxido arsenioso puro no es apreciablemente higroscópico y, excepto cuando se lo usa en trabajos de alta precisión, no es necesario secarlo.

*** La reacción se suele expresar también por

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4HI$$

Esta ecuación pone de manifiesto que el equivalente gramo del óxido arsenioso es ¼ de mol, o sea, 197,82/4 = 49,46 g.

na el ion hidrógeno de la solución, a medida que se forma, lo que se consigue agregando bicarbonato de sodio; no se puede emplear carbonato de sodio o hidróxido de sodio, porque reaccionan con el yodo dando yoduro, hipoyodito y yodato. Se ha comprobado que, la oxidación del arsenito es cuantitativa cuando el *p*H de la solución, oscila entre 4 y 9, siendo 6,5 el valor más conveniente, es decir, en una solución casi neutra. Se emplean soluciones reguladoras (secc. *I, 20*) para mantener el *p*H conveniente. Una solución de bicarbonato de sodio 0,12 *N* saturada con dióxido de carbono (ácido carbónico) tiene un *p*H de 7; una solución saturada con bórax y ácido bórico tiene aproximadamente un *p*H 6,2, mientras que una solución de Na_2HPO_4 — — NaH_2PO_4 es casi neutra. Cualquiera de estas tres soluciones reguladoras es apropiada; pero la primera es la que se emplea generalmente.

Técnica. Se pesa, al miligramo, aproximadamente 2,5 g de óxido arsenioso p. a. finamente pulverizado (1), se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml y se disuelve en una solución concentrada de hidróxido de sodio, preparada con 2 g de hidróxido de sodio libre de hierro, p. a., y 20 ml de agua. Se diluye a unos 200 ml y se neutraliza con ácido clorhídrico *N* empleando papel tornasol como indicador *. Cuando la solución está débilmente ácida, se retira el papel tornasol mediante una varilla de vidrio, se lavan la varilla y el papel cuidadosamente. Se pasa el contenido del vaso, cuantitativamente, a un matraz aforado de 500 ml, se agrega 2 g de bicarbonato de sodio puro y, cuando la sal se ha disuelto, se lleva a volumen con agua. Se sacude bien para homogeneizar (2).

Se mide, mediante una *bureta* ** (porque la solución es tóxica), 25 ml de la solución de arsenito, se pasa a un frasco cónico de 250 ml (3), se agregan 25-50 ml de agua, 5 g de bicarbonato de sodio y 2 ml de solución de almidón. Se agita circularmente y con cuidado, hasta disolución del bicarbonato. Se titula, lentamente, con solución de yodo, hasta la primera coloración azul persistente.

También, se puede cargar la bureta con la solución de arsenito y titular 25 ml de la solución de yodo contenida en un frasco cónico. Cuando la solución tiene un color amarillo pálido, se agrega 2 ml de solución de almidón y se continúa la titulación, lentamente, hasta desaparición del color azul.

En ambos métodos, deben repetirse las titulaciones hasta que concuerden en 0,1 ml. No deben ser necesarias más de tres titulaciones.

---

* También, puede emplearse, como indicador, una gota de solución de fenolftaleína.

** Con las debidas precauciones no hay inconveniente en usar la pipeta. (*N. del T.*)

Se calcula la normalidad de la solución de yodo. Una solución de óxido arsenioso 0,1 *N* contiene 4,946 g de As_2O_3 por litro.

Notas. 1. Si se requiere una solución exactamente 0,1 *N*, puede obtenerse pesando, al 0,1 mg, 2,474 g de óxido arsenioso.

2. Para preparar una solución de arsenito de sodio con mezcla reguladora de Na_2HPO_4 -Na H_2PO_4 se sigue la técnica siguiente (Washburn, 1908); se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 2,47 g de óxido arsenioso puro, seco, se pasa a un matraz aforado de 500 ml, se disuelve en una solución concentrada que contenga 6 g de hidróxido de sodio puro, se agrega 5 ml de ácido fosfórico siruposo, puro (0,15 mol), se lleva a volumen y se homogeneiza. Esta solución conserva, indefinidamente, su título.

3. Si se desea efectuar la valoración directamente con óxido arsenioso, sin emplear un matraz aforado, se sigue la técnica siguiente: se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,2 g de óxido arsenioso puro, se pasa a un frasco cónico, se disuelve en 10 ml de hidróxido de sodio *N* y se agrega un pequeño exceso de ácido sulfúrico diluído (12-15 ml de ácido *N*). Se agrega, con cuidado, una solución de 5 g de bicarbonato de sodio en 50 ml de agua y 2 ml de solución de almidón. Se titula lentamente con solución de yodo hasta obtener el color azul persistente. Se repite la valoración con otras dos cantidades similares de óxido arsenioso.

Se calcula la normalidad de la solución de yodo.

B. Con solución valorada de tiosulfato de sodio. — Se emplea una solución de tiosulfato de sodio recientemente valorada, preferentemente con yodato. En un frasco cónico de 250 ml se pone 25 ml de la solución de yodo, se diluye a 100 ml y se agrega, mediante una bureta, la solución valorada de tiosulfato, hasta que la solución tenga color amarillo pálido. Se agrega 2 ml de solución de almidón y se prosigue, lentamente, la adición de la solución de tiosulfato hasta decoloración. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de solución de yodo. Las titulaciones deben concordar en 0,1 ml.

De la normalidad conocida de la solución de tiosulfato de sodio se calcula la normalidad de la solución de yodo (secc. *III, 4 A*).

C. Con tiosulfato de sodio anhidro. — Se seca tiosulfato de sodio anhidro, puro (producto p. a. o, de preferencia, preparado a partir del pentahidrato p. a., secc. *III, 101*) a 110 - 120°C, hasta constancia de peso. El equivalente gramo y el mol es 158,12 g.

Se pesa, al 0,1 mg, 0,40 - 0,45 g de tiosulfato de sodio anhidro, puro y seco, y se disuelve en 25 - 50 ml de agua destilada, hervida y fría. Se agrega almidón, como indicador, y se titula con solución de yodo, agitando de continuo, hasta coloración

azul permanente. Se repite la titulación con otras dos porciones similares de sulfato de sodio anhidro.

Se calcula la normalidad de la solución de yodo.

$$1 \text{ ml de } I_2 \, N \cong 0{,}1581 \text{ g de } Na_2S_2O_3$$

Optativamente, se pesa, al miligramo, 7,906 g de la sal anhidra (si se emplea un peso algo diferente, se calcula la normalidad exacta), se disuelve en agua destilada, hervida y fría, y se llena a volumen con agua destilada, también hervida y fría, en un matraz aforado de 500 ml y se homogeneiza. Se titula 25 ml de la solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N* con el yodo, en la forma ya indicada, o bien se carga la bureta con la solución de tiosulfato y se titula 25 ml de la solución de yodo como se detalló en *B*.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE TIOSULFATO DE SODIO, YODO Y ARSENITO DE SODIO

III, 105. Determinación de cobre en sulfato de cobre cristalizado. Como práctica de esta titulación, puede determinarse el por ciento de cobre en sulfato de cobre p. a., $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$.

Técnica. Se pesa, al miligramo, unos 3 g de la sal, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se agita bien para homogeneizar. Se pipetea 50 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agrega 1 g de yoduro de potasio (ó 10 ml de una solución al 10 %) (1) y se titula el yodo liberado con solución valorada de tiosulfato de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 102, técnica D*) (2). Se repite la titulación con otras dos porciones de 50 ml de la solución de sulfato de cobre.

Según la reacción siguiente *:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KI = 2\,CuI + I_2 + 2\,K_2SO_4$$

$$2\,CuSO_4 \rightleftharpoons I_2 \rightleftharpoons 2\,Na_2S_2O_3$$

Como:

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 0{,}06357 \text{ g de Cu}$$

Se calcula el tanto por ciento de cobre en el sulfato de cobre cristalizado.

Notas. 1. Si ha de efectuarse una determinación similar en una solución en que hay presente un ácido mineral libre, debe agregarse unas gotas de solución de bicarbonato de sodio, hasta obtener un pequeño precipitado permanente, que se redisuelve

* $2\,Cu^{++} + 4\,I^- \rightleftharpoons 2\,Cu\,I + I_2$ *(N. del T.)*

con una o dos gotas de ácido acético. Se agrega, entonces, el yoduro de potasio y se prosigue la titulación. Para obtener resultados exactos, la solución debe tener un *p*H de 4,0 - 5,5.

2. Se ha señalado en la secc. *III, 102 D* que, con esta técnica sencilla, puede cometerse un error hasta del 3 por ciento, debido a la adsorción de yodo por el yoduro cuproso, lo que también dificulta el reconocimiento nítido del punto final. Se obtienen resultados exactos y el reconocimiento nítido del punto final empleando la sencilla modificación siguiente: después del agregado de la solución de yoduro de potasio, se titula con tiosulfato de sodio 0,1 *N* hasta que el color pardo del yodo se atenúe; se agrega, entonces, 1 ml de solución de almidón y se continúa agregando la solución de tiosulfato hasta que el color azul comience a desaparecer. Se agrega 1 g de tiocianato de potasio o de amonio p.a., de preferencia, en solución acuosa al 10 por ciento; el color azul se intensifica de inmediato. Se termina la titulación lo más rápidamente posible. El precipitado tiene un color carne, pálido, y puede establecerse fácilmente un punto final permanente.

III, 106. Determinación de cobre en un mineral. — *Consideraciones generales.* De los elementos comunes que con frecuencia se hallan en los minerales de cobre, los que interfieren en la determinación yodométrica son el hierro, arsénico y antimonio. El ion férrico se reduce por el yoduro

$$2\,Fe^{+++} + 2\,I^- \rightleftharpoons 2\,Fe^{++} + I_2$$

pero, por adición de fluoruro en exceso, el ion férrico se compleja dando $[FeF_6]^{---}$ quedando una concentración tan pequeña de iones férrico que no tiene ninguna acción oxidante sobre el yoduro. El arsénico y antimonio, como trivalentes, reaccionan con el yodo, pero normalmente están presentes como pentavalentes, debido al medio oxidante empleado para disolver la muestra. Los compuestos arsénicos y antimónicos no oxidan el yoduro en una solución que tenga un *p*H mayor de 3,2. Puede mantenerse el *p*H por encima de 3,2 empleando un exceso de bifluoruro de amonio, NH_4HF_2, que actúa como regulador; en estas condiciones, la reducción del ion cúprico es cuantitativa. La concentración del fluoruro debe ser 1,0 - 1,6 *M*.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, 0,5 - 1,0 g de mineral de cobre * finamente pulverizado, se pasa a un vaso de precipitados de 250 ml, se agrega 10 - 15 ml de ácido nítrico concentrado y se calienta hasta que el mineral esté bien atacado y todo el cobre en solución. Se evapora hasta un volumen de 5 ml (sobre una

* Se puede emplear la muestra "Copper pyrites, Nº 26" de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students).

plancha eléctrica). Se agregan 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml de ácido sulfúrico (1 + 1) y se evapora hasta vapores blancos. Para oxidar totalmente el arsénico, etc., se agregan, con cuidado, 20 ml de agua y 10 ml de agua saturada de bromo y se hierve la solución hasta eliminar todo el bromo. Se separa el residuo por filtración empleando un pequeño papel de filtro cuantitativo (1) y se recoge el filtrado en un frasco cónico de 250 ml. Se lava el residuo con ácido nítrico caliente al 1 por ciento hasta que los lavados sean incoloros. Se concentra el filtrado a unos 30 ml (debe colocarse un embudo de vástago corto en el cuello del frasco), se agrega 0,5 g de úrea a la solución caliente y se lleva a ebullición durante un minuto; así se elimina el ácido nitroso o los óxidos de nitrógeno que pudieran estar presentes. A la solución fría se agrega solución de amoníaco (1 + 1), gota a gota, hasta que la solución tenga débil olor de amoníaco. Así, se precipita el hierro como hidróxido: debe evitarse un exceso de amoníaco. Se agrega 2 g de bifluoruro de amonio, $NH_4 . HF_2$ (2) y se agita hasta que todo el hidróxido férrico se haya disuelto. Se agrega 3 g de yoduro de potasio disuelto en 5 - 10 ml de agua y se titula en seguida con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, que se ha valorado con cobre puro (secc. *III, 102, técnica D*) agregando 2 ml de solución de almidón, cuando la solución tenga color amarillo pálido. Se continúa agregando la solución de tiosulfato hasta que el color azul se torne pálido. Se agrega 20 ml de solución de tiocianato de amonio o de potasio al 10 por ciento y se da término a la titulación sin demora. Se repite la determinación con otra porción de la muestra del mineral.

Se calcula el tanto por ciento de cobre en la muestra del mineral de cobre.

Notas. 1. Si el residuo es pequeño o débilmente coloreado, se puede omitir la filtración. El lavado subsiguiente con ácido nítrico al 1 por ciento y el tratamiento con urea no son, entonces, necesarios.

2. Se agrega aproximadamente 1 g de bifluoruro de amonio para cada 0,1 g de hierro presente.

III, 107. Determinación de dióxido de manganeso en pirolusita. *Consideraciones generales.* Los óxidos superiores de metales pesados que producen cloro por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado pueden determinarse con exactitud haciendo pasar el cloro desprendido por una solución de yoduro de potasio en exceso y, titulando el yodo puesto en libertad, con solución valorada de tiosulfato de sodio o de arsenito de sodio. Es necesario que todo el cloro reaccione con la solución de yoduro de

potasio. Con la pirolusita se producen las reacciones siguientes *:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$
$$2\,KI + Cl_2 = 2\,KI + I_2$$

Técnica. Se emplea un aparato de destilación como el que se muestra en la Fig. 85, 1; o Fig. 86. Son preferibles los aparatos equipados con uniones de vidrio esmerilado, pues el cloro ataca la goma.

El aparato de la Fig. 85, se compone de un balón de destilación de unos 200 ml de capacidad conectado a dos tubos en U (Péligot) que contienen solución de yoduro de potasio. En la Fig. 86, un balón de 250 - 300 ml está equipado con dos uniones de vidrio esmerilado en *A* y *B*; el tubo que sale de *B*

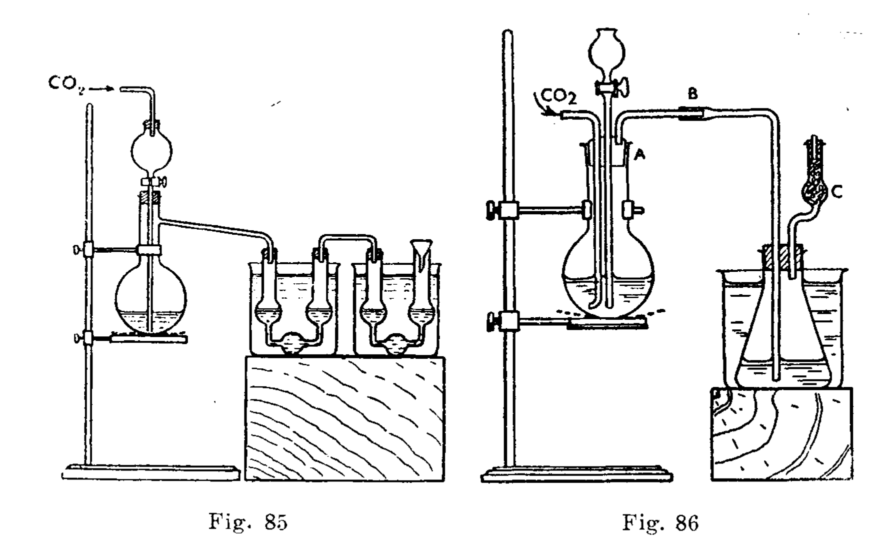


Fig. 85 Fig. 86

pasa a un frasco cónico pequeño que contiene solución de yoduro de potasio; *C* es un pequeño tubo que contiene bolitas de vidrio humedecidas con solución de yoduro de potasio; el resto del aparato no requiere mayores explicaciones. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente, 0,2 g del mineral finamente pulverizado **, en un pequeño tubo para pesadas (1 cm de ancho por 2 cm de largo, es un tamaño conveniente), se introduce el tubo y su contenido en el balón de destilación y se arma el aparato que se muestra en la figura. Se introduce 100 ml de agua que contenga 3,5 g de yoduro de potasio libre de yodato p. a. en el dispositivo

* Ver ecuaciones iónicas en secc. *III, 99.* (*N. del T.*)

** Puede emplearse la muestra "Pyrolusite (Mn) Ore, Nº 18" de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students) o la "Manganese Ore, Nº 176" del Bureau of Analysed Samples (una de la British Chemical Standards).

de absorción que se halla sumergido en agua fría. Se pone 25 ml de ácido clorhídrico concentrado en el embudo de separación, y se pasa al balón; mientras tanto se hace pasar por el aparato una corriente *muy lenta* de dióxido de carbono. Se calienta la mezcla, muy suavemente, de modo que el cloro se desprenda lentamente. Se aumenta *gradualmente* la temperatura hasta alcanzar el punto de ebullición y, finalmente, se hace pasar, una corriente lenta de dióxido de carbono por la solución en ebullición, hasta que todo el cloro se haya eliminado (unos 15 minutos). Inmediatamente antes de suspender el calentamiento, se aumenta la corriente de dióxido de carbono para evitar que la solución contenida en los recipientes de absorción retroceda al balón. Se desconectan los recipientes de absorción. Con el aparato de la Fig. 85, el contenido de los tubos en U se pasa cuantitativamente a un frasco cónico; con el aparato de la Fig. 86, los tubos y las bolitas se lavan bien con agua y se retiran del frasco. Se titula inmediatamente el yodo liberado, de la manera usual, con tiosulfato de sodio 0,1 *N*. Si se desea, la solución se puede llevar a 200 ml, en un matraz aforado y se titula en porciones de 50 ml, con solución de tiosulfato de sodio; en tal caso, el peso del mineral empleado se debe aumentar a, aproximadamente, 0,4 g.

Se calcula el tanto por ciento de MnO_2 en la muestra de pirolusita.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3 \cong 0{,}4347 \text{ g de } MnO_2$$

Nota. Puede determinarse minio, Pb_3O_4, y dióxido de plomo, PbO_2, en forma similar (secc. *III, 57*, nota).

III, 108. Determinación de cloratos y bromatos. — *Consideraciones generales.* Los cloratos y bromatos pueden determinarse mediante la técnica de destilación descripta en la sección anterior, para la pirolusita. La técnica de destilación puede evitarse en este caso * y los similares, empleando solamente una digestión a temperatura alta, con ácido clorhídrico y solución de yoduro de potasio; la reacción es cuantitativa **.

* Por ejemplo, cromatos y dicromatos que producen cloruro crómico verde y una cantidad equivalente de yodo **.

$$2\ K_2CrO_4 + 6\ KI + 16\ HCl = 10\ KCl + 2\ CrCl_3 + 3\ I_2 + 8\ H_2O$$
$$K_2\ Cr_2\ O_7 + 6\ KI + 14\ HCl = 8\ KCl + 2\ CrCl_3 + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

En este caso, se necesita diluir considerablemente la solución para evitar que el color verde de la sal crómica interfiera con el azul del almidón, en la titulación posterior, con solución valorada de tiosulfato de sodio.

**

$$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\ \varepsilon \rightleftharpoons Cl^- + 3\ H_2O$$
$$3 \times \qquad 2\ I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\ \varepsilon$$
$$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\ I^- \rightleftharpoons Cl^- + 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

(*N. del T.*)

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$
$$3\,Cl_2 + 6\,KI = 6\,KCl + 3\,I_2$$
$$Na_2S_2O_3 \cong I \cong KClO_3/6 \cong KBrO_3/6$$

Es necesario un frasco resistente ("botella de presión") con tapa muy bien esmerilada. Generalmente, un frasco común con tapa esmerilada, no es suficientemente hermético y es conveniente volverlo a esmerilar con una cantidad pequeña de *esmeril* muy fino y agua. Debe efectuarse el ensayo del cierre hermético, sumergiéndolo en agua caliente; si por la tapa se desprenden burbujas de aire, el frasco no sirve. La tapa puede asegurarse mediante alambre fino de cobre, colocado a través de un tubo de goma que se fija al cuello del frasco o mediante una abrazadera especial a tornillo (Fig. 87).

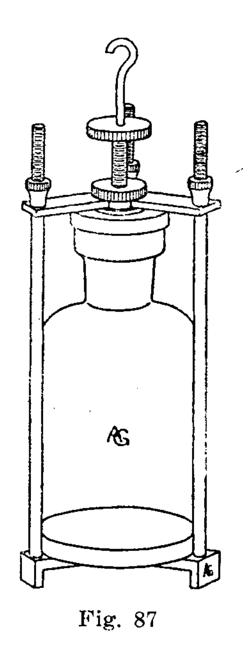


Fig. 87

Como práctica puede determinarse el tanto por ciento de ClO_3^- (o de BrO_3^-) en clorato de potasio (o en bromato de potasio), de preferencia p. a.

Técnica. Se pesa al 0,1 mg 0,25 - 0,30 g de clorato de potasio finamente pulverizado y se pasa a una botella de presión; se agrega 7 g de yoduro de potasio libre de yodato disuelto en un volumen *pequeño* de agua y se desaloja el aire del frasco mediante dióxido de carbono (generado en un aparato de Kipp o bien de un cilindro). Se agrega 25 ml de ácido clorhídrico concentrado, se pone la tapa, se la asegura fuertemente y se envuelve en un repasador grueso. Se lo sumerge en un bañomaría con el agua fría, se calienta gradualmente el agua hasta ebullición y se continúa la ebullición durante 1 hora. Se deja que el agua se enfríe y cuando *está bien fría*, se retira la botella, se la destapa y se pasa el contenido, cuantitativamente, a un matraz aforado de 250 ml y se lleva a volumen. Se homogeneiza. Se titulan porciones de 50 ml con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando, como indicador, solución de almidón.

Se calcula el tanto por ciento de ClO_3^- en la muestra de clorato de potasio.

1 ml de $Na_2S_2O_3 \cong$ 0,013 91 g de $ClO_3^- \cong$ 0,020 43 g de $KClO_3$

III, 109. Determinación volumétrica del plomo. — *Consideraciones generales.* — El plomo precipita como cromato con solución de cromato de potasio o de dicromato de potasio, en un medio de

*p*H regulado, con una mezcla de ácido acético y acetato de sodio o de amonio. El precipitado se lava con agua, se disuelve en ácido clorhídrico diluído, se trata con solución de yoduro de potasio y el yodo liberado se titula con solución valorada de tiosulfato de sodio. *

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2\,KC_2H_3O_2$$
$$PbCrO_4 + 2\,HCl = H_2CrO_4 + PbCl_2$$
$$2\,H_2CrO_4 + 6\,KI + 12\,HCl = 2\,CrCl_3 + 6\,KCl + 3\,I_2 + 8\,H_2O$$

De ese modo,

$$Pb \cong 3\,I$$
$$1\text{ ml de I } N \cong 1\text{ ml de } Na_2S_2O_3\ N \cong 0{,}069\,07\text{ g de Pb}$$

Otro método, que se emplea a veces, consiste en agregar un volumen conocido de dicromato de potasio 0,1 *N*, en exceso, a la solución de *p*H regulado, con acetato alcalino, llevar a ebullición durante 2-3 minutos, filtrar el precipitado por crisol filtrante de vidrio poroso o de porcelana porosa, lavar bien el precipitado con agua fría y determinar el exceso de dicromato, en el filtrado enfriado, ya sea por yodometría, agregando un exceso de yoduro de potasio y titulando con solución valorada de tiosulfato o bien titulando directamente el filtrado con solución valorada de sulfato ferroso amónico.

Como práctica puede determinarse el tanto por ciento de plomo en un nitrato de plomo, con preferencia de calidad p. a.

Técnica. — Se pesa al 0,1 mg, aproximadamente 0,3 g de nitrato de plomo p.a., se disuelve en un exceso de ácido acético diluído (1 + 4) y se agrega 2 g de acetato de sodio **; se diluye a 150 ml. Se calienta a ebullición y se agrega, mediante una pipeta, 10 ml de solución caliente de cromato de potasio al 4 por ciento. Se hierve suavemente durante 5 - 10 minutos, se filtra el cromato de plomo por un crisol filtrante de vidrio poroso o porcelana porosa y se lava varias veces con solución diluída de acetato de sodio. Se pasa cuantitativamente el precipitado*** a un frasco cónico de 250 ml, se disuelve en ácido clorhídrico diluído (1 + 1), se agrega 20 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y se agita suavemente. Se titula, de inmediato, con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N* hasta que el color del yodo haya casi desaparecido, se agrega 2 ml de solución de almidón y se prosigue la titulación hasta que el color de la solución vire a verde pálido. La dilución favorece el reconocimiento del punto final.

---

* Ver ecuaciones iónicas en secc. *III, 99*, salvo precipitación de cromato de plomo, *(N. del T.)*

** La adición de acetato alcalino sólo es necesaria cuando se precipita con dicromato de potasio (por ejemplo: 10 ml de solución saturada).

*** También puede cambiarse el frasco cónico para filtraciones al vacío y disolver el precipitado con ácido clorhídrico en el mismo crisol filtrante. *(N. del T.)*

Se calcula el tanto por ciento de plomo en la muestra de nitrato de plomo.

III, 110. Análisis de agua oxigenada. Determinación de peróxido de hidrógeno. — *Consideraciones generales.* El peróxido de hidrógeno reacciona con el yoduro en solución ácida de acuerdo con la ecuación:

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,I^- = I_2 + 2\,H_2O$$

La reacción es relativamente lenta; pero aumenta la velocidad al aumentar la concentración del ácido. La adición de tres gotas de una solución neutra de molibdato de amonio al 20 por ciento hace que la reacción sea casi instantánea; pero como también acelera la oxidación del ácido yodhídrico por el aire, la titulación debe efectuarse en una atmósfera de dióxido de carbono.

El método yodométrico tiene la ventaja sobre el método permanganimétrico (secc. *III, 55*), que es menos afectado por los estabilizadores que, a veces, se agregan a las soluciones comerciales de peróxido de hidrógeno. Esas sustancias conservadoras son, con frecuencia, ácido bórico, ácido salicílico o glicerina, que hacen que los resultados obtenidos por la técnica permanganimétrica sean menos exactos.

Técnica. — Se diluye la solución de peróxido de hidrógeno a una concentración de 2 volúmenes (aproximadamente 0,6 % de H_2O_2). Así, para agua oxigenada de "10 volúmenes", se pone, mediante pipeta o bureta, 20 ml en un matraz aforado de 100 ml, se lleva a volumen y se agita bien para homogeneizar. Se toma 10 ml de esta solución diluída y se agrega gradualmente, agitando de continuo, a una solución de 2 g de yoduro de potasio en 200 ml de ácido sulfúrico 2 *N* (1 + 20) contenida en un frasco con tapa. Se deja estar durante 15 minutos y se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, agregando 2 ml de solución de almidón, cuando el color de yodo casi ha desaparecido. Se efectúa una determinación en blanco al mismo tiempo.

Se obtienen resultados mejores pasando 10 ml de la solución diluída de peróxido de hidrógeno a un frasco cónico y agregando 180 ml de ácido sulfúrico 2 *N* (1 + 20). Se pasa una corriente lenta de dióxido de carbono por el frasco, se agregan 20 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y 3 gotas de solución de molibdato de amonio al 20 por ciento. Se titula de inmediato, el yodo liberado, con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N*, en la forma corriente.

Se repite la titulación con otras dos porciones de 10 ml de la solución de peróxido de hidrógeno.

Se calcula el peso de H_2O_2 en 1000 ml de la solución original.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3 \cong 0{,}017\,01 \text{ g de } H_2O_2 \cong 5{,}60 \text{ ml de } O_2$$

en condiciones normales de presión y temperatura.

Nota. Este método puede emplearse para las determinaciones de todas las persales.

III, 111. Determinación de "cloro activo" en clorógenos. * — *Consideraciones generales.* — Los clorógenos se componen, en general, de una mezcla de hipoclorito de calcio $Ca(ClO)_2$, y cloruro básico, $CaCl_2 . Ca(OH)_2 . H_2O$ y además, comúnmente contienen algo de hidróxido de calcio libre. El constituyente activo es el hipoclorito, que es el que produce la acción del blanqueo.

Cuando se trata el clorógeno o polvo de blanqueo con ácido, se libera cloro. **

$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

Por *cloro* "activo" se entiende el cloro liberado por acción de ácidos diluídos y se expresa, en tanto por ciento, en peso, con respecto al clorógeno. Los polvos de blanqueo del comercio contienen 36-38 por ciento de cloro.

Se emplean dos métodos para la determinación del cloro "activo". En *el primero*, la solución o suspensión del polvo de blanqueo se trata con un exceso de solución de yoduro de potasio y se acidifica fuertemente con ácido acético.***

$$Ca(ClO)_2 + 4\,KI + 4\,H.C_2H_3O_2 = CaCl_2 + 4\,K.C_2H_3O_2 + 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

El yodo liberado se titula con solución valorada de tiosulfato de sodio. La solución no debe acidificarse con ácido clorhídrico, pues hay presente clorato de calcio, formado a partir del hipoclorito, que reacciona lentamente con el yoduro de potasio y libera yodo.****

$$HClO_3 + 6\,KI + 5\,HCl = 6\,KCl + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

En *el segundo* método, la solución o suspensión del polvo de blanqueo se titula con arsenito de sodio 0,1 *N*. Hasta ahora, no existe un indicador interno para el reconocimiento del punto final, porque el hipoclorito destruye la mayoría de los colorantes

---

* Denominados a veces *polvos para blanquear* o cloruro de cal. *(N. del T.)*

**

$$ClO^- + 2\,H^+ + \varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Cl_2 + H_2O$$
$$Cl^- + \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Cl_2 + \varepsilon$$
$$ClO^- + Cl^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

(N. del T.)

***

$$ClO^- + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$$
$$2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,\varepsilon$$
$$ClO^- + 2\,I_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cl^- + H_2O + I_2$$

(N. del T.)

**** Ecuación iónica, ver en llamada secc. *III, 108.* (N. *del T.*)

orgánicos. Se emplea como indicador externo el papel yoduro de potasio-almidón. Mientras haya presente hipoclorito, una gota de la solución que se titula hace colorear de azul al papel de yoduro almidón; en el punto final, una gota de la solución no producirá más una mancha azul. Puede evitarse el empleo del indicador externo agregando un volumen conocido de solución valorada de arsenito en exceso, y titulando, por retorno, el exceso de arsenito con solución valorada de yodo, empleando como indicador solución de almidón. *

$$Ca(ClO)_2 + As_2O_3 = CaCl_2 + As_2O_5$$

El *papel de yoduro de potasio-almidón* puede adquirirse en el comercio o se lo puede preparar de la manera siguiente: se hierve 1 g de almidón con 100 ml de agua, se filtra la solución y se agrega 0,1 - 0,2 g de yoduro de potasio puro al filtrado. Se sumergen tiras de papel de filtro en la solución y se dejan secar sobre una placa de porcelana o de vidrio a 40 - 50° C.

Técnica A. Método yodométrico. — Se pesa, al 1 mg, unos 5 g del polvo de blanqueo y se pasa a un mortero de vidrio. Se agrega una cantidad pequeña de agua y se macera la mezcla hasta formar una pasta suave. Se agrega un poco más de agua, se tritura con la mano del mortero, se deja sedimentar y se pasa el líquido lechoso a un matraz aforado de 500 ml. Se tritura el residuo con un poco más de agua y se repite la operación hasta que toda la muestra haya pasado al matraz, en solución o como suspensión fina, y se lava bien el mortero. Entonces, se lleva con agua destilada a volumen, se agita bien para homogeneizar, e inmediatamente (sin dejar sedimentar), se toma mediante una pipeta, 50 ml del líquido turbio. Se pasa a un frasco cónico de 250 ml, se agregan 25 ml de agua, y 2 g de yoduro de potasio libre de yodato (ó 20 ml de solución al 10 %) y 10 ml de ácido acético glacial. Se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*; se agrega 2 ml de solución de almidón cuando la solución tenga un color amarillo pálido y se continúa la titulación, gota a gota, hasta que desaparezca el color azul. Se repite la titulación con otras dos porciones de 50 ml de la suspensión *bien homogeneizada.*

Se calcula el cloro "activo" en la muestra de polvo de blanqueo.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3 \cong 0{,}3546 \text{ g de Cl}$$

Técnica B. Método de arsenito. — Se prepara una solución o suspensión de polvo de blanqueo como se describió en *Técnica*

---

*

$$ClO^- + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$$

$$AsO_3^{---} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{---} + 2H^+ + 2\varepsilon$$

$$ClO^- + AsO_3^{---} \rightleftharpoons Cl^- + AsO_4^{---}$$

(N. del T.)

A. Se ponen 50 ml de la suspensión bien homogeneizada en un vaso de precipitados de 250 ml y se titula con arsenito de sodio 0,1 *N* (Secc. *III, 105 A)*, hasta que una gota tomada con una varilla de vidrio y puesta en contacto con el papel de yoduro de potasio-almidón no dé mancha azul. La primera titulación es tan solo de aproximación. En las titulaciones siguientes, la solución de arsenito se agrega hasta 1 ml antes del punto final de la determinación anterior y se toman gotas solamente durante la terminación de la titulación.

Puede evitarse el uso del indicador externo agregando un volumen conocido (por ejemplo 75 ml) de la solución valorada de arsenito de sodio en exceso, y titulando, por retorno, el exceso, con yodo 0,1 *N*, empleando almidón como indicador.

Se calcula el tanto por ciento de cloro "activo" en la muestra de polvo de blanqueo.

$$1 \text{ ml de } As_2O_3 \, N \cong 0{,}035\,46 \text{ g de Cl}$$

III, 112. Determinación de hipocloritos. — Este problema corresponde al análisis de la solución de hipoclorito de sodio y del "hipoclorito de alta ley" H.T.H· (*High-test hypochlorite*). *El H.* T.H.* que se halla en el comercio en los EE.UU. Está constituído por hipoclorito de calcio de 75 - 100 por ciento de pureza; es más estable que el polvo de blanqueo común, se conserva bien, casi no es higroscópico y da una solución acuosa prácticamente límpida.

Se emplean ambos métodos, el yodométrico y el del arsenito, descriptos en la sección anterior·

III, 113. Determinación de antimonio. — *Consideraciones generales.* — El óxido antimonioso reacciona con el yodo de modo similar al óxido arsenioso (secc. *III, 104*) de manera que el antimonio antimonioso puede determinarse titulándolo con solución valorada de yodo.

$$Sb_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 4\,HI$$

El ion hidrógeno debe eliminarse a medida que se forma, mediante la adición de un exceso de solución de bicarbonato de sodio. Para evitar la precipitación de hidróxido antimonioso, cuando la solución ácida se diluye o se neutraliza, se agrega tartrato, que forma una sal compleja soluble:

$$SbCl_3 + KH.C_4H_4O_6 + 3\,NaHCO_3 = K(SbO)C_4H_4O_6 + 3\,NaCl + 2\,H_2O + 3\,CO_2$$

$$K(SbO)C_4H_4O_6 + I_2 + 4\,NaHCO_3 = KNa.C_4H_4O_6 + NaH_2SbO_4 + 2\,NaI + H_2O + 4\,CO_2$$

* Denominado en Alemania y en nuestro país "percloron". *(N. del T.)*

Este método se emplea para el análisis de tártaro emético, óxido de antimonio y ciertos compuestos de antimonio; pero no para aleaciones en las que el antimonio no es el componente principal (5 - 20 % de antimonio). El método del bromato de potasio (secciones *III, 135, 137*) o el del permanganato (secc. *III, 117)* son los más convenientes, en general, para la determinación volumétrica de antimonio.

Como práctica puede determinarse el tanto por ciento de antimonio en tártaro emético, $K(SbO)\,C_4H_4O_6 \,.\, 0{,}5\ H_2O$, o en el tartrato de potasio y antimonilo anhidro, p.a.

Técnica. Determinación de antimonio en tártaro emético. — Se pesa al miligramo, unos 2 g de tártaro emético p. a., finamente pulverizado (ó 2,5 g del compuesto hidratado), se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se agita bien para homogeneizar. Se pasa 50 ml de la solución a un frasco cónico de 250 ml mediante una *bureta (no debe emplearse una pipeta, porque las sales de antimonio son casi tan tóxicas como las de arsénico)*, se agregan 20 ml de una solución fría saturada de bicarbonato de sodio puro (se requieren unos 10 ml para aproximadamente 0,1 g de Sb_2O_3) y 2 ml de solución de almidón. Se titula con yodo 0,1 *N* hasta que desaparezca el color azul. La titulación debe efectuarse inmediatamente después de agregar la solución de bicarbonato de sodio, si no, parte del antimonio precipita como hidróxido antimonioso, que reacciona muy lentamente con el yodo. Se repite la determinación con otras dos porciones de 50 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de antimonio en la muestra.

$$1\ \text{ml de I}\ N \cong 0{,}060\,88\ \text{g de Sb}$$

III, 114. Determinación de antimonio en óxido antimónico y en antimoniatos. — En este caso, la reacción es la inversa de la de determinación de compuestos antimoniosos:

$$Sb_2O_5 + 4\,H^+ + 4\,I^- \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

Se trata el óxido antimónico o el antimoniato con ácido clorhídrico concentrado y con, por lo menos, un exceso de cinco veces de yoduro de potasio, en un aparato similar al empleado en la secc. *III, 107,* y el yodo liberado se recoge en solución de yoduro de potasio· El yodo libre, en el destilado, se titula con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N*.

$$1\ \text{ml de}\ Na_2S_2O_3\,N \cong 1\ \text{ml de I}\ N \cong 0{,}080\,88\ \text{g de}\ Sb_2O_5$$

III, 115. Determinación de arsénico en óxido arsénico y en arseniatos. — La reacción es la inversa de la empleada en la valoración de yodo con solución de arsenito de sodio (secc. *III, 104 A*)

$$As_2O_5 + 4\,H^+ + 4\,I^- \rightleftharpoons As_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

Para la determinación de arsénico en pentóxido de arsénico o en arseniato de plomo comercial, se ponen en un frasco con tapa esmerilada, una cantidad aproximada de muestra equivalente a 0,15 g de As_2O_3 (por ejemplo: 0,5 g de arseniato de plomo), con 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se agita, agregándose 0,5 g de yoduro de potasio y, después de 15 minutos, se titula con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, el yodo liberado, empleando solución de almidón como indicador. Para cantidades muy pequeñas de arseniatos es fundamental, operar en una atmósfera de dióxido de carbono, para evitar que el yoduro se oxide a yodo por el aire. Se efectúa simultáneamente un blanco con yoduro y ácido, y el valor obtenido se resta del de la titulación con tiosulfato.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 1 \text{ ml de } I\,N \cong 0{,}057\,46 \text{ g de } As_2O_5$$

Nota. Para los arseniatos que no dan sulfatos insolubles puede emplearse ácido sulfúrico 2 *N*.

III, 116. Determinación de estaño. — *Consideraciones generales.* — Este método se basa en la oxidación del estaño estannoso a estánnico, mediante solución de yodo, en presencia de ácido clorhídrico concentrado. *

$$SnCl_2 + 2\,HCl + I_2 = SnCl_4 + 2\,HI$$

Una cantidad pequeña de ácido sulfúrico no es un inconveniente, pero no debe haber ácido nítrico. Muy pocas sustancias interfieren en la determinación, en particular, puede efectuarse la valoración en presencia de arsénico y antimonio, que frecuentemente se encuentran en el análisis en que ha de determinarse estaño; no debe haber sustancias extrañas en concentraciones que afecten la reacción del almidón como indicador. La determinación debe efectuarse en una atmósfera no oxidante; esto se consigue manteniendo una atmósfera de dióxido de carbono.

Si se tiene estaño estánnico, se lo reduce con antimonio (pulverizado), hierro, plomo, aluminio o níquel, puros, p.a. Cuando se emplea una espiral o una lámina de níquel, en la reducción, debe haber un gran exceso de ácido clorhídrico, para evitar la precipitación de antimonio.

La titulación yodimétrica del estaño estannoso está supeditada a un error variable, debido a la presencia de oxígeno di-

---

*

$$\begin{array}{l} Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2\,\varepsilon \\ I_2 + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,I^- \\ \hline Sn^{++} + I_2 \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2\,I^- \end{array}$$

(N. del T.)

suelto en la solución de yodo. El error puede alcanzar hasta el 1 por ciento, empleando yodo 0,1 *N*, y hasta el 10 por ciento para yodo 0,01 *N*. En consecuencia, se recomienda que, para la determinación de estaño, como se describe más adelante, debe prepararse la solución de yodo en una atmósfera de dióxido de carbono empleando agua destilada hervida y enfriada en atmósfera de dióxido de carbono. La solución debe conservarse en recipientes con buretas, como los que se muestran en la Fig· 60, ó Fig· 61, en atmósfera de dióxido de carbono, debiéndose, naturalmente, desplazar antes el aire contenido en la bureta y el recipiente por dióxido de carbono. Se ha comprobado que el yodo no ataca apreciablemente la goma roja de los "tubos para vacío"; no es conveniente emplear tubos negros débilmente vulcanizados.

Como práctica, puede determinarse estaño en cloruro estannoso p.a., $SnCl_2 . 2 H_2O$ y, también, en una aleación.

Técnica A. Determinación de estaño en cloruro estannoso. — Se pesa al miligramo, unos 2 g de cloruro estannoso p.a., se disuelve en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado, se pasa a un matraz aforado de 250 ml, se lleva a volumen con agua destilada libre de aire y se homogeneiza. En esta operación, no se produce una oxidación apreciable del estaño estannoso. En un frasco cónico de 250 ml se ponen 50 ml de la solución, se diluye con 50 ml de agua libre de aire y se agrega 2 ml de solución de almidón. Se hace pasar una corriente de dióxido de carbono sobre la superficie del líquido y se titula con solución de yodo 0,1 *N* hasta coloración azul persistente. Se repite la titulación con otras dos porciones de 50 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de estaño en la muestra de sal empleada y también el contenido de $SnCl_2 . 2 H_2O$.

$$1 \text{ ml de I } N \cong 0{,}059\,35 \text{ g de Sn} \cong 0{,}128\,2 \text{ g de } SnCl_2 . 2 H_2O$$

Técnica B Determinación de estaño en una aleación. — Se pesa al 0,1 - 1 mg 0,2 - 2,0 g de la aleación finamente dividida *, de acuerdo con el contenido de estaño, se disuelve en ácido clorhídrico concentrado,** se pasa la solución cuantitativamente a un frasco cónico de boca ancha de 350 - 500 ml, se agrega 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y se diluye la solución

* Pueden emplearse las muestras "White Metal Nº 8 b" de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students) o la "White Metal Nº 178" del Bureau of Analysed Samples. Empleando estas muestras la determinación debe efectuarse con aproximadamente, 0,2 g.

** A veces resulta conveniente efectuar el ataque de la aleación con ácido sulfúrico concentrado. *(N. del T.)*

a 200 ml, se agrega aproximadamente 1 g de antimonio p. a.* finamente pulverizado.

$$3\ SnCl_4 + 2\ Al = 3\ Sn\ Cl_2 + 2\ AlCl_3$$

ó 1 g de alambre de hierro p. a.** ó 1 g de torneaduras de aluminio p. a. Se tapa el frasco cónico con tapón de goma trihoradado, que lleva, en un orificio, un tubo para entrada de gas, que llega hasta el fondo del frasco; en el segundo se coloca un refrigerante vertical de 15 a 20 cm de largo y, en el tercero, un tapón pequeño. Se hace pasar, lentamente, una corriente de dióxido de carbono por el frasco, se calienta gradualmente, hasta ebullición y se prosigue ésta, suavemente, durante 30 minutos. Se enfría (preferentemente sobre hielo) hasta unos 10°C, mientras se hace pasar más rápidamente la corriente de dióxido de carbono. Cuando la solución está fría, se continúa la corriente de gas, se quita el tapón del tercer orificio, se agrega 2 ml de solución de almidón y se introduce el pico de la bureta que contiene la solución de yodo 0,1 *N*. Se titula hasta coloración azul persistente.

La solución de yodo se puede valorar con óxido arsenioso, más convenientemente, con estaño p.a., que se ha disuelto y tratado como en el método anterior.

Se calcula el tanto por ciento de estaño en la muestra de la aleación.

III, 117. Determinación de antimonio y estaño en metal blanco. — *Consideraciones generales.* El método que se da a continuación combina la excelente determinación permanganimé-

---

* Las ecuaciones iónicas son.

$$3 \times \quad Sn^{++++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Sn^{++}$$
$$2 \times \quad Sb \rightleftharpoons Sb^{+++} + 3\varepsilon$$
$$3\ Sn^{++++} + 2\ Sb \rightleftharpoons 3\ Sn^{++} + 2\ Sb^{+++}$$

$$Sn^{++++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons Sn^{++}$$
$$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2\varepsilon$$
$$Sn^{++++} + Fe \rightleftharpoons Sn^{++} + Fe^{++}$$

La ecuación iónica empleando Pb como reductor es similar a la del Fe, y la del Al a la del Sb. *(N. del T.)*

** Si se emplea para la reducción hierro o aluminio, debe continuarse el ataque hasta la total disolución, de otro modo, interfieren en la titulación, debido a que continúa la reducción aun en frío. Es más conveniente emplear antimonio, o, mejor aún, plomo, que se puede conseguir de muy alta pureza y es barato; con estos reductores no es necesario que se hayan disuelto totalmente antes de efectuar la titulación yodimétrica. *(N. del T.)*

trica * para la determinación de antimonio **:

$$4\,MnO_4^- + 5\,Sb_2O_3 + 12\,H^+ = 4\,Mn^{++} + 5\,Sb_2O_5 + 6\,H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 2\,O = Sb_2O_5$$

y la valoración yodimétrica de estaño que se dió en la sección anterior.

Técnica. Determinación de antimonio. — Se pesa, al miligramo, 1 g de la aleación finamente dividida *** (o una cantidad que corresponda aproximadamente a 0,1 g de antimonio), se disuelve en 20-30 ml de ácido sulfúrico concentrado (de acuerdo con la cantidad de plomo), se deja enfriar, se diluye *muy cuidadosamente* a 100 ml y se deja en reposo. Se separa por decantación, la solución límpida del sulfato de plomo formado, y se pasa a un frasco cónico de boca ancha de 350 - 500 ml y se hierve durante 5 minutos, para expulsar el dióxido de azufre. Se hierve el sulfato de plomo con el volumen apropiado de ácido clorhídrico concentrado**** y un volumen igual de agua. Cuando se ha disuelto totalmente el sulfato de plomo, se pasa cuantitativamente al frasco cónico que contiene la solución sulfúrica de la aleación y no se tiene en cuenta la sal de plomo que pueda reprecipitar. Se titula la solución a 40 - 60° C con permanganato de potasio 0,1 *N*, agregándolo lentamente para evitar pérdidas de cloro y, cuando se está próximo al punto final, se agrega unas gotas de heliantina, y se prosigue la titulación hasta que desaparezca el color del indicador (comparar con secc. *III, 135*).

La solución de permanganato puede valorarse con óxido arsenioso o con oxalato de sodio, en la forma corriente. Sin embargo, es mejor emplear antimonio p.a. finamente pulverizado o tartrato de potasio y antimonilo anhidro p.a. Puede prepararse la solución valorada de antimonio disolviendo aproximadamente 3,0 g de antimonio puro, pesado al miligramo, en 30 ml de ácido sulfúrico concentrado, diluyendo, haciendo hervir, para eliminar vestigios de dióxido de azufre y llevando a volumen en un matraz aforado de 500 ml, con 125 ml de ácido clorhídrico concentrado y agua.

En el análisis de aleaciones de plomo-estaño, es importante

---

* También por bromatometría, secc. *III, 135-137*. (*N. del T.*)

**
$$2 \times \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$$
$$5 \times \quad Sb^{+++} \rightleftharpoons Sb^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,Sb^{+++} \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 5\,Sb^{5+} + 8\,H_2O$$

(*N. del T.*)

*** Se puede emplear la muestra del Bureau of Analysed Samples "White Metal, Nº 177" (una de las muestras del British Chemical Standards). La determinación se efectúa con 1 g aproximadamente.

****

H_2SO_4 concentrado, ml	0	10	20	30
HCl concentrado, ml	30-50	30-35	15-20	10-15

Estos volúmenes corresponden al volumen final de 200 ml. (W. Pugh, 1933).

la relación de ácido clorhídrico a ácido sulfúrico, para obtener resultados correctos; con una cantidad muy pequeña de ácido clorhídrico precipitan sales básicas de antimonio y con una cantidad demasiado grande, los iones cloruro reducen al permanganato, con liberación de cloro, y el punto final resulta inseguro.

Determinación de estaño. — Después de titular el antimonio, por permanganimetría se agrega una cantidad suficiente de ácido clorhídrico concentrado como para que la solución resultante tenga una concentración del 20 por ciento, en volumen, y 1 g de antimonio p.a., finamente pulverizado ó 1 g de alambre de hierro p.a.

Se coloca el tapón de goma trihoradado y se opera exactamente como se describió para la determinación de estaño, en secc. *III, 116, técnica B.*

Se calculan los tantos por ciento de antimonio y de estaño en la muestra de la aleación.

III, 118. Determinación de ácido sulfuroso y de sulfitos. — *Consideraciones generales.* — La determinación yodimétrica se basa en la reacción:

$$H_2SO_3 + H_2O + I_2 = H_2SO_4 + 2HI$$

Para obtener resultados exactos deben observarse las condiciones experimentales siguientes:

I. Las soluciones deben ser muy diluídas;

II. El sulfito debe agregarse lentamente, agitando de continuo, a la solución de yodo y no a la inversa; y

III. La exposición del sulfito al aire debe reducirse al mínimo.

En estas condiciones se evitan casi totalmente las causas de los errores posibles siguientes:

a) Pérdidas de dióxido de azufre por volatilización;

b) Precipitación de azufre por la reacción:

$$3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + S + H_2O$$

que es catalizada por el ácido yodhídrico y también por la reacción

$$H_2SO_3 + 4HI = 2I_2 + S + 3H_2O$$

y *c)* Oxidación por el aire de sulfito a sulfato.

En las determinaciones de ácido sulfuroso y de sulfitos se diluye un volumen conocido de yodo 0,1 *N*, en exceso, con varios volúmenes de agua, se acidifica con ácido clorhídrico o sulfúrico, y agitando continuamente, se agrega lentamente un volumen conocido de solución de sulfito o ácido sulfuroso, mediante una bureta, cuyo pico está cerca de la superficie del líquido. Se ti-

tula el exceso de yodo con tiosulfato de sodio 0,1 *N*. Los sulfitos sólidos, solubles, se pulverizan finamente y se agregan directamente al exceso de solución de yodo. Los sulfitos insolubles (sulfito de calcio) reaccionan muy lentamente y deben estar en un estado muy fino de división.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de $Na_2SO_3 . 7 H_2O$ en una muestra de un producto común o de calidad p.a.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, 0,25 g de sulfito de sodio (1) y se pasa a un frasco cónico de 350 ml que contenga 25 ml de yodo 0,1 *N*, 5 ml de ácido clorhídrico 2 *N* y 150 ml de agua. Se agita el líquido hasta que toda la sal haya reaccionado y se titula el exceso de yodo con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando solución de almidón, como indicador. Se repite la determinación con otras dos porciones de 0,25 g del sulfito.

Se calcula el tanto por ciento de $Na_2SO_3 . 7 H_2O$ en la muestra empleada.

$$1 \text{ ml de } I N \cong 0{,}032\,03 \text{ g de } SO_2 \cong 0{,}126\,1 \text{ g de } Na_2SO_3 . 7 H_2O$$

Nota. 1. También se puede pesar al miligramo unos 2,5 g de sulfito de sodio cristalizado, disolverlo en agua hervida y llevar la solución a volumen en un matraz aforado de 250 ml, empleando agua hervida, y homogeneizar. Se emplea 25 ml en cada titulación.

III, 119. Determinación de sulfuro de hidrógeno y de sulfuros. — *Consideraciones generales.* — El método yodimétrico se basa en la reacción reversible:

$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons 2 HI + S$$

Para obtener resultados satisfactorios, debe diluirse la solución de sulfuro (concentración no mayor que 0,04 por ciento ó 0,02 *N*). La solución de sulfuro se agrega a un volumen conocido, en exceso, de yodo 0,01 *N* ó 0,1 *N*, acidificado, y no a la inversa. Se evitan, así, pérdidas de sulfuro de hidrógeno y se eliminan, casi totalmente, las reacciones laterales. (Con soluciones más concentradas que 0,02 *N*, el azufre precipitado engloba una porción de yodo que escapa a la titulación posterior, con solución valorada de tiosulfato de sodio). Se titula el exceso de yodo con solución valorada de tiosulfato empleando solución de almidón como indicador.

$$1 \text{ ml de } I_2 N \cong 0{,}017\,03 \text{ g de } H_2S$$

Se obtienen resultados excelentes por el método siguiente, que es de más amplia aplicación. Cuando un exceso de solución valorada de arsenito de sodio se trata con solución de sulfuro de hi-

drógeno y, se acidifica con ácido clorhídrico, precipita sulfuro arsenioso:

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O$$

Se determina el exceso de ácido arsenioso con yodo 0,1 *N* y solución de almidón como indicador (secc. *III, 104 A*).

Como práctica se puede determinar la concentración de sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa (agua sulfhídrica).

Técnica. — Se prepara una solución saturada de sulfuro de hidrógeno haciendo burbujear el gas por agua destilada. En un matraz aforado de 250 ml, se pone 50 ml de arsenito de sodio 0,1 *N*, se agrega 20 ml de la solución de sulfuro de hidrógeno, se mezcla bien y se agrega suficiente cantidad de ácido clorhídrico como para que la solución sea francamente ácida. Se forma un precipitado amarillo de sulfuro arsenioso, y la solución queda incolora. Se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. Se filtra, por papel de filtro seco, recogiéndose el filtrado en un recipiente seco. Se toma 100 ml del filtrado, se neutraliza con bicarbonato de sodio y se titula con yodo 0,1 *N*, empleando almidón como indicador; se toma como punto final de la titulación la aparición de una coloración azul persistente. Así, se determina el exceso de solución de arsenito y se lo resta de los 50 ml inicialmente agregados.

Se calcula la concentración de sulfuro de hidrógeno en la solución.

$$1\ \text{ml de}\ As_2O_3\ N \cong 0{,}025\,56\ \text{g de}\ H_2S$$

III, 120. Determinación de ferricianuros. — *Consideraciones generales.* — La reacción entre ferricianuros y yoduro de potasio es reversible: *

$$2\,K_3[Fe(CN)_6] + 2\,KI \rightleftharpoons 2\,K_4[Fe(CN)_6] + I_2$$

pero se desplaza cuantitativamente de izquierda a derecha en medio débilmente ácido, con una sal de cinc, pues se forma el ferrocianuro de potasio y cinc. **

$$2\,K_4[Fe(CN)_6] + 3\,ZnSO_4 = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3\,K_2SO_4$$

eliminándose los iones ferrocianuro de la solución.

Como práctica, puede determinarse la pureza del ferricianuro de potasio, de preferencia, el de calidad p.a.

---

*
$$2 \times \quad [Fe(CN)_6]^{---} + \varepsilon \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{----}$$
$$2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,\varepsilon$$
$$2\,[Fe(CN)_6]^{---} + 2\,I^- \rightleftharpoons 2\,[Fe(CN)_6]^{----} + I_2$$
(N. del T.)

** $2\,[Fe(CN)_6]^{---} + 3\,Zn^{++} + 2\,K^+ \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

(N. del T.)

Técnica. — Se pesa al miligramo, unos 10 g de ferricianuro de potasio. Se pasa a un matraz aforado de 250 ml. Se disuelve en agua y se lleva a volumen. Se homogeneiza.

Se pipetea 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco cónico de 250 ml; se agregan unos 20 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento, 2 ml de ácido sulfúrico o clorhídrico 2 *N* y 15 ml de una solución que contenga 2,0 g de sulfato de cinc cristalizado. Se titula, de inmediato, el yodo liberado, con tiosulfato de sodio 0,1 *N* y solución de almidón como indicador; la solución de almidón (2 ml) se agrega después que el color ha llegado a ser amarillo pálido. La titulación termina cuando el color azul ha desaparecido. Cuando se requiere gran exactitud, la operación debe efectuarse en atmósfera de dióxido de carbono. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución,

Se calcula la pureza de la sal.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 0{,}329\,3 \text{ g de } K_3\,[Fe(CN)_6]$$

III, 121. Determinación de hierro férrico (método yodométrico). — La reacción:

$$2\,F^{+++} + 2\,I^- \rightleftharpoons 2\,F^{++} + I_2$$

es cuantitativa hacia la derecha si se elimina el yodo, mediante una titulación con solución de tiosulfato de sodio; pero es demasiado lenta como para tener utilidad práctica. La adición de una cantidad pequeña de yoduro cuproso, que actúa como catalizador, acelera la reacción y la titulación se efectúa de inmediato.

El yoduro cuproso se prepara de la manera siguiente: se trata 1 ml de solución de sulfato de cobre *N* con un exceso de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento (2 - 3 ml) y el yodo libre se elimina mediante una solución de tiosulfato de sodio en presencia de solución de almidón. El precipitado se lava a fondo por decantación y, después, se agita con 20 ml de agua; se emplea para la titulación, 1 ml de la suspensión así obtenida.

La solución de sal férrica, débilmente ácida, con ácido clorhídrico, que tiene unos 0,15 g de hierro, se trata con 1 ml de la suspensión de yoduro cuproso y cantidad suficiente de solución de yoduro de potasio, al 10 por ciento, como para dar una concentración aproximada del 2 por ciento, se agita bien, y después de 3 - 5 minutos, se titula con tiosulfato de sodio 0,1 *N* empleando almidón como indicador, hasta la desaparición de color azul. El punto final es bastante nítido y permanente aunque la coloración reaparece más rápidamente que en la titulación yodométrica de cobre (secciones *III, 105 - 106*).

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\,N \cong 0{,}055\,84 \text{ g de } Fe$$

Nota. Si se emplea alumbre férrico p.a., el método puede servir como una comprobación útil en la valoración de soluciones de tiosulfato.

OXIDACIONES CON YODATO DE POTASIO

III, 122. Consideraciones generales. — La observación de la tabla de potenciales normales de oxidación tabla XVI, secc. *I, 46)* revela que el yodato de potasio y el bromato de potasio son oxidantes más enérgicos que el yodo. La reacción entre el yodato de potasio y reductores como el yoduro de potasio o el óxido arsenioso, en soluciones débilmente ácidas, como por ejemplo, ácido clorhídrico 0,1 - 2,0 *N*, se detiene en la etapa de reducción del yodato a yodo: *

$$KIO_3 + 5\,KI + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$
$$2\,KIO_3 + 5\,H_3AsO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + 5\,H_3AsO_4 + I_2 + H_2O$$

En realidad, el yodato se reduce primero a yoduro y, después, el yoduro se oxida a yodo libre, lo que se puede comprobar fácilmente efectuando la oxidación de sustancias reductoras en soluciones débilmente ácidas (ácido clorhídrico 0,1 - 2 *N)* que contengan sulfato mercúrico; el yoduro, tan pronto como se forma da el ion complejo bastante estable $[HgI_4]^{--}$, y la reacción, en consecuencia, se detiene en la etapa de reducción a yoduro. Así, por ejemplo:

$$4\,KIO_3 + 12\,H_3AsO_3 + HgSO_4\ (+\ HCl) = K_2SO_4 + K_2[HgI_4] + 12\,H_3AsO_4\ (+\ HCl)$$

En soluciones más concentradas de ácido clorhídrico (mayor que 4 *N)*, L. W. Andrews (1903) comprobó que el yodato se reduce finalmente a monocloruro de yodo, y actúa como un oxidante mucho más enérgico. Ejemplos, de este caso, son: ** y ***

---

*
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,I_2 + 3\,H_2O$$
$$5 \times \quad I^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,I_2 + \varepsilon$$
$$\overline{IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,I_2 + 3\,H_2O}$$

$$2 \times \quad IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,I_2 + 3\,H_2O$$
$$5 \times \quad H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{2\,IO_3^- + 5\,H_3AsO_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons I_2 + 5\,H_3AsO_4 + H_2O}$$

** Tan sólo se dan las ecuaciones totales.

*** Se ha creído conveniente agregar las ecuaciones iónicas siguientes:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$
$$2 \times \quad I^- \rightleftharpoons I^+ + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{IO_3^- + 2\,I^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,I^+ + 3\,H_2O}$$

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$
$$2 \times \quad As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{IO_3^- + 2\,As^{+++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons I^+ + 2\,As^{5+} + 3\,H_2O}$$

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$
$$2 \times \quad I_2 \rightleftharpoons 2\,I^+ + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{IO_3^- + 2\,I_2 + 6\,H^+ \rightleftharpoons 5\,I^+ + 3\,H_2O}$$

(N. del T.)

$$KIO_3 + 2\,KI + 6\,HCl = 3\,KCl + 3\,ICl + 3\,H_2O$$
$$KIO_3 + 2H_3AsO_3 + 2\,HCl = 2\,H_3AsO_4 + KCl + ICl + H_2O$$
$$KIO_3 + 2\,I_2 + 6\,HCl = KCl + 5\,ICl + 3\,H_2O$$

En estas reacciones, el yodo que se libera inicialmente se oxida a monocloruro de yodo. Ahora bien, el yodo y el cloruro de yodo son amarillo parduscos, en solución acuosa, pero en solventes orgánicos, como el tetracloruro de carbono o cloroformo, el yodo es purpúreo, mientras que el cloruro de yodo permanece amarillo. El punto en que el último vestigio de yodo desaparece puede determinarse por el cambio de color de purpúreo a amarillo, si se agrega durante la titulación unos ml de tetracloruro de carbono o cloroformo y se agita la solución (secc. *I, 71* y *III, 100*).

El empleo de yodato de potasio, en presencia de concentraciones altas de ácido clorhídrico es la base de la técnica de Andrews para la determinación de reductores. Ha sido aplicado por G. S. Jamieson (1926)* y otros, en numerosas determinaciones cuantitativas. Estos métodos, se basan en la reacción:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^- + 3\,H_2O$$

y se eligen las condiciones para estabilizar el catión yodo. En la técnica de Andrews, las condiciones experimentales son tales que el cloruro de yodo ($ICl \rightleftharpoons I^+ + Cl^-$)** es estable y su hidrólisis es así muy pequeña.

$$HCl + HIO \rightarrow ICl + H_2O$$

o bien

$$H^+ + HIO \rightarrow I^+ + H_2O$$

Se dan a continuación las ecuaciones iónicas de las distintas etapas de la reducción de yodato en las condiciones experimentales del método de Andrews:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon = I^- + 3\,H_2O \qquad \text{(a)}$$
$$10 \times a \qquad 10\,IO_3^- + 60\,H^+ + 60\varepsilon = 10\,I^- + 30\,H_2O \qquad \text{(b)}$$
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,I^- = 3\,I_2 + 3\,H_2O \qquad \text{(c)}$$
$$2 \times c \qquad 2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,I^- = 6\,I_2 + 6\,H_2O \qquad \text{(d)}$$
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 2\,I_2 = 5\,I^+ + 3\,H_2O \qquad \text{(e)}$$
$$3 \times e \qquad 3\,IO_3^- + 18\,H^+ + 6\,I_2 = 15\,I^+ + 9\,H_2O \qquad \text{(f)}$$

Sumando (*b*), (*d*), (*e*)

$$15\,IO_3^- + 90\,H^+ + 60\,\varepsilon = 15\,I^+ + 45\,H_2O \qquad \text{(g)}$$
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon = I^+ + 3\,H_2O \qquad \text{(h)}$$

simplificando g/15

---

* G. S. Jamieson, *Volumetric Yodate Methods,* 1926 (Chemical Catalog. Co., N. Y.); ver, también, W. Bottger y R. E. Oesper, *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis,* 1938, p. 69. (Van Nostrand.)

** Además, se puede producir la reacción siguiente:

$$I^+ + 2\,Cl^- \rightleftharpoons [I\,Cl_2]^-$$

En consecuencia, *en estas condiciones particulares*, el equivalente gramo del yodato de potasio es un cuarto de mol,* o sea, una solución de yodato de potasio, 0,1 N contiene: 214,02/40 = 5,3505 g por litro.**

Se han propuesto otros métodos para estabilizar el catión yodo y dan, en muchos casos, resultados igualmente satisfactorios. El más importante es el de R. Lang (1922) en el que se emplea ion cianuro; en este último caso, la acidez debe ser ligeramente mayor que N y puede ser de ácido clorhídrico o sulfúrico. El cianuro de yodo da la estabilidad necesaria:

$$I^+ + CN^- \rightleftharpoons ICN$$

La similitud entre el método del ácido clorhídrico de Andrews y el método del cianuro de Lang puede ilustrarse mediante las ecuaciones estequiométricas para la determinación de yoduros:

$$HIO_3 + 2\,HI + 3\,HCl = 3\,ICl + 3\,H_2O$$
$$HIO_3 + 2\,HI + 3\,HCN = 3\,ICN + 3\,H_2O$$

Debido al carácter altamente tóxico del cianuro de hidrógeno, deben emplearse frascos de cuello largo y estrecho, en todas las técnicas que usan el método del "cianuro de yodo". Solamente se describe en esta obra,*** la técnica del "cloruro de yodo".

El yodato de potasio, (secc. *III, 102 A*) de alta pureza puede adquirirse en el comercio; es anhidro, puede secarse a 120° C y es estable en solución. El producto p.a., tiene una pureza mayor que 99,9 por ciento. Las titulaciones se efectúan en recipientes, con tapa esmerilada, de 150 - 300 ml de capacidad, en presencia de una elevada concentración de ácido clorhídrico, pues, sino puede producirse la hidrólisis del monocloruro de yodo. La solución a titularse debe contener tanto ácido clorhídrico que, aun después de terminada la titulación, la acidez sea, por lo menos, 4 N; es decir, que por lo menos un tercio y, de preferencia, la mitad de la solución debe ser ácido clorhídrico concentrado. Se reconoce el punto final por la desaparición del último vestigio de color purpúreo (violeta) de la capa (5 ml) de cloroformo o de tetracloruro de carbono, cuando se agita la solución. Terminada la titulación, no hay retorno del color de yodo aun después de mantener la solución durante un día. Las titulaciones con yodato pueden efectuarse en presencia de papel de filtro, alcohol,

---

* Puede considerarse directamente la ecuación iónica

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$

(*N. del T.*)

** Al mismo resultado se llega a partir de la ecuación hipotética:

$$KIO_3 + 2\,HCl = KCl + ICl + H_2O + 2\,O$$

*** Para detalles del método del cianuro de Lang, ver W. Böttger y R. E. Oesper, *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*, 1938, p. 76. (Van Nostrand and Co. o Chapman and Hall), y F. Sutton and A. D. Mitchell, *A Systematic Handbook of Volumetric Analysis*. 1935 (J. and A. Churchill).

formaldehida, ácidos orgánicos saturados y muchas otras sustancias orgánicas.

El empleo de tetracloruro de carbono o cloroformo, como indicador, para reconocer la desaparición del último vestigio de yodo, da buenos resultados; pero deben emplearse frascos con tapa esmerilada, pues la solución que se titula debe agitarse al llegar cerca del punto final. La titulación puede efectuarse en un vaso de precipitados, abierto (por ejemplo, de 400 ml de capacidad) o en un frasco cónico, empleando un *indicador irreversible,* como ser: Amaranto, Punzó Brillante 5 R ó Negro Azul de Naftol * (G. F. Smith, 1942). Los indicadores se emplean en solución acuosa al 0,2 por ciento y se utilizan en cada titulación aproximadamente 0,5 ml; el blanco del indicador es equivalente a 0,05 ml de yodato de potasio 0,1 *N*, para 1 ml de indicador, por lo que se puede desestimar. Los indicadores son irreversibles y se destruyen al término de la titulación. El inconveniente de que los indicadores se decoloran a medida que se efectúa la titulación, se amengua agregando el indicador cuando la mayor parte del yodo ha desaparecido de la solución, por reacción con la solución valorada de yodato; poco antes del punto final, se recomienda la adición de una gota o dos del indicador. El amaranto o el punzó brillante 5 R pueden reemplazar al tetracloruro de carbono o cloroformo, en la determinación descripta en las secciones *III, 125 - 134.*

No hay ningún indicador redox reversible, realmente satisfactorio, aunque el *p*-etoxicrisoidina (solución al 0,1 %, en alcohol) parece ser conveniente para la determinación del arsénico trivalente;** el blanco del indicador es aproximadamente equivalente a 0,2 ml de yodato de potasio 0,1 *N*. El indicador se agrega después que el color de yodo comienza a disminuir; cerca del punto final, el color vira a purpúreo intenso y, entonces, la titulación se efectúa lentamente hasta que el color vira a anaranjado.

III, 123. Preparación de yodato de potasio 0,1 *N* (0,025 *M*). — Se seca el yodato de potasio p.a. a 120° C durante 1 hora y se lo deja enfriar en un desecador. Se pesa, en un vidrio de reloj, al miligramo, 5,351 g de yodato de potasio finamente pulverizado, y se lo pasa mediante un pincel de pelo de camello, directamente a un matraz aforado de 1 litro. Se agrega 400 - 500 ml de agua y se agita circularmente hasta que la sal se disuelva total-

* Amaranto (British Colour Index, Nº 184), Punzó Brillante 5 R (B. C. I., Nº 185) y Negro Azul de Naftol (B. C. I., Nº 246), de calidad como para ser empleado como indicador se pueden obtener, por ejemplo, en la G. Frederick Smith Chemical Co., 867 McKinley Avenue Columbus, Ohio, EE. UU., en Eimer and Amend, 635 Greenwich Street, New York, 14 N. Y., o en la Fisher Scientific Co., 717 Forbes Street, Pittsburgh 19, Pa., EE. UU. El viraje del Negro Azul de Naftol es algo lento en el punto final.

** Comunicación privada de R. Belcher.

mente. Se lleva a volumen con agua destilada y se homogeneiza. La solución conserva su título indefinidamente.

Se hace notar nuevamente que la solución es 0,1 *N* solamente para la reacción:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon = I^+ + 3\,H_2O$$

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE YODATO DE POTASIO - YODATOMETRÍA

III, 124. Determinación de yoduros. — Esta determinación se basa en la reacción:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 2\,I^- = 3\,I^+ + 3\,H_2O$$
$$KIO_3 + 6\,HCl + 2\,KI = 3\,KCl + 3\,ICl + 3\,H_2O$$
$$1\text{ ml de }KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}006\,347\text{ g de }I^-$$

pues *:

$$KIO_3 \cong 2\,I^-$$

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de yodo en el yoduro de potasio

Técnica. — Se pesa, al miligramo, unos 2,0 g de yoduro de potasio y se disuelve en agua en un matraz aforado de 250 ml. Se lleva a volumen y se homogeneiza. Se pone 25 ml de esta solución en un frasco de reactivos, con tapa, de unos 250 ml de capacidad ** y se agregan 25 ml de agua, 60 ml de ácido clorhídrico concentrado y unos 5 ml de tetracloruro de carbono o de cloroformo. Se enfría hasta temperatura ambiente. Se agrega, mediante bureta, yodato de potasio 0,1 *N* hasta que la solución, que al principio está fuertemente coloreada con yodo, adquiera un tono pardo pálido. Se tapa el frasco y se agita fuertemente; la capa del solvente adquiere color purpúreo debido al yodo. Se continúa agregando volúmenes pequeños de la solución de yodato, agitando fuertemente, después de cada agregado, hasta que la capa de solvente orgánico sea tan solo débilmente violeta. Se prosigue la adición, gota a gota, agitando después de cada gota, hasta que el solvente adquiera un color amarillo muy pálido (debido al cloruro de yodo). El punto final es muy nítido y, después de una corta experiencia, es difícil pasarse. Si esto ocu-

---

* $$I^- \rightleftharpoons I^+ + 2\,\varepsilon$$

por lo que el equivalente gramo es igual a medio átomo gramo. (*N. del T.*)

** Puede emplearse un matraz aforado de 250 ml, de cuello corto y con tapa de vidrio esmerilado, que ajuste bien. El color de la capa del solvente orgánico se observa fácilmente invirtiendo el frasco para que el solvente pase al cuello.

También, en ésta y en todas las titulaciones siguientes, con yodato de potasio 0,1 *N*, puede usarse un frasco cónico de 250 ó 350 ml y reemplazar el tetracloruro de carbono o el cloroformo por 0,5 ml de indicador amaranto o punzó brillante 5 R, que se agrega después que en la solución haya desaparecido el color del yodo (secc. *III, 122*).

rriera, se agrega un volumen pequeño, conocido, de solución de yoduro mediante una pipeta graduada, y se vuelve a determinar el punto final. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de yoduro.

Se calcula el tanto por ciento de yodo en la muestra de yoduro de potasio.

Nota. En forma similar se determina también el yodo:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 2\,I_2 = 5\,I^+ + 2\,H_2O$$
$$KIO_3 + 6\,HCl + 2\,I_2 = KCl + 5\,ICl + 3\,H_2O$$
$$1\text{ ml de } KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}012\,79\text{ g de I}$$

pues *:

$$KIO_3 \cong 2\,I_2$$

Puede determinarse yodo y yoduro en una mezcla de ambos, titulando primero el yodo con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N* y, después, el yodo + yoduro, en una nueva porción de la muestra, con yodato de potasio.

III, 125. Determinación de arsénico o de antimonio. — *Consideraciones generales.* — La determinación de arsénico en compuestos arseniosos se basa en la reacción siguiente **:

$$KIO_3 + As_2O_3 + 2\,HCl = KCl + As_2O_5 + ICl + H_2O$$
$$IO_3^- + As_2O_3 + 2\,H^+ = I^+ + As_2O_5 + H_2O$$
$$KIO_3 + 2\,AsCl_3 + 5\,H_2O = KCl + 2\,H_3AsO_4 + ICl + 4\,HCl$$

Los compuestos antimoniosos dan una reacción análoga. La determinación de antimonio, en presencia de tartrato, no es muy satisfactoria empleando, como indicador, un solvente no miscible, en cambio, el amaranto (secc. *III, 122*) da resultados excelentes.

$$1\text{ ml de } KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}003\,746\text{ g de As} \cong 0{,}006\,088\text{ g de Sb}^{***}$$

El hierro y el cobre no interfieren en estas determinaciones.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de As_2O_3 en el óxido arsenioso comercial o en el producto p.a.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, 1,1 g de óxido arsenioso, se disuelve en un volumen pequeño de solución caliente de hidróxi-

---

* $$I^\circ \rightleftharpoons I^+ + \varepsilon$$
por lo que el equivalente gramo es igual a un átomo gramo. *(N. del T.)*

** pues:
$$As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$Sb^{+++} \rightleftharpoons Sb^{5+} + 2\,\varepsilon$$
por lo que el equivalente gramo es el átomo gramo dividido por dos. *(N. del T.)*

***
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$
$$2 \times \quad As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$IO_3^- + 2\,As^{+++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons I^+ + 2\,As^{5+} + 3\,H_2O$$
(N. del T.)

do de sodio al 10 por ciento y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se toma 25 ml de esta solución y se pasa a un frasco de reactivos con tapa esmerilada, se agregan 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de tetracloruro de carbono. Se titula con yodato de potasio 0,1 *N*, en la forma indicada en la secc. *III, 124*, hasta que el color del yodo en la capa del solvente orgánico haya desaparecido. Se deja en reposo durante 10 minutos, se agita nuevamente y se observa si el tetracloruro de carbono presenta un color purpúreo. Si no está coloreado se da por terminada la titulación. La acidez de la solución, al término de la titulación, no debe ser inferior a 3 *N* y ni superior a 5 *N*; con una acidez demasiado alta, la reacción es muy lenta. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de As_2O_3 en la muestra.

Como práctica adicional, puede emplearse un indicador irreversible (secc. *III, 122*), con amaranto; el viraje de color en el punto final es de rojo a amarillo pálido; el viraje del punzó brillante 5 R, es de anaranjado a incoloro.

III, 126. Determinación de cobre. — *Consideraciones generales.* — El cobre se precipita como tiocianato cuproso y se lo titula con solución valorada de yodato de potasio, en presencia de ácido clorhídrico concentrado usando como indicador, tetracloruro de carbono o cloroformo. La reacción se produce de acuerdo con la ecuación siguiente. *

$$7\,KIO_3 + 4\,CuSCN + 14\,HCl = 7\,KCl + 4\,CuSO_4 + 7\,ICl + 4\,HCN + 5\,H_2O$$

$$7\,KIO_3 \cong 4\,Cu$$

$$1 \text{ ml de } KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}009\,081 \text{ g de Cu}$$

El método puede aplicarse a minerales de cobre y a ciertas aleaciones del cobre; debe eliminarse el ácido nítrico empleado para disolver la muestra, evaporando con ácido sulfúrico concentrado hasta abundantes vapores blancos.

Como práctica puede determinarse el tanto por ciento de cobre en el sulfato de cobre cristalizado, de preferencia el de calidad p.a. Conviene usar una cantidad equivalente a 0,02 g de cobre, para la titulación con yodado de potasio 0,1 *N* = 0,025 *M*.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,8 g de sul-

---

* $7 \times \quad IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$ (a)

$4 \times \quad CuSCN + 4\,H_2O \rightleftharpoons Cu^{++} + HCN + SO_4^{--} + 7\,H^+ + 7\,\varepsilon$ (b)

$7\,IO_3^- + 4\,CuSCN + 14\,H^+ \rightleftharpoons 7\,I^+ + 4\,Cu^{++} + 4\,HCN + 4\,SO_4^{--} + 5\,H_2O$

de acuerdo con la ecuación b), el equivalente gramo es un séptimo de átomo gramo de cobre. *(N. del T.)*

fato de cobre cristalizado, $CuSO_4 . 5\ H_2O$, se disuelve en agua, se agrega 5 ml de ácido sulfúrico *N* y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml a un frasco cónico, se agrega 10 - 15 ml de solución saturada y recién preparada de ácido sulfuroso, se calienta a ebullición y se agrega, lentamente, solución de tiocianato de amonio, mediante una bureta, agitando continuamente, hasta que una adición posterior no produzca cambio de color y, después, un exceso de 3 - 4 ml (5 - 10 ml en total). Se deja en reposo durante 10 - 15 minutos, para que sedimente el precipitado, se filtra por papel de filtro cuantitativo o por crisol de Gooch con amianto. Se lava con una solución fría de sulfato de amonio al 1 por ciento, hasta eliminación del tiocianato.

Se pasa cuantitativamente el precipitado lavado junto con el papel de filtro, o con el amianto, a un frasco de 250 ml, con tapa esmerilada, se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 20 ml de agua y 5 ml de cloroformo o tetracloruro de carbono. Se titula, rápidamente, con yodato de potasio 0,1 *N*, mientras se agita el frasco para mantener mezclado su contenido. Cuando ha desaparecido el yodo de la solución se tapa y se agita fuertemente. La capa del solvente orgánico se colorea intensamente. A partir de este punto, se prosigue lentamente la titulación, sacudiendo el frasco después de cada agregado de solución de yodato, hasta que haya desaparecido el color de yodo de la capa de tetracloruro de carbono o cloroformo; así, se reconoce el punto final. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de cobre en la muestra de $CuSO_4 . 5\ H_2O$.

III, 127. Determinación de mercurio. — *Consideraciones generales.* — El mercurio se precipita como cloruro mercurioso que reacciona con la solución de yodato, de acuerdo con la ecuación:*

$$KIO_3 + 2\,Hg_2Cl_2 + 6\,HCl = KCl + 4\,HgCl_2 + ICl + 3\,H_2O$$

$$KIO_3 \cong 4\,Hg \cong 2\,Hg_2Cl_2$$

1 ml de KIO_3 0,1 *N* (0,025 *M*) $\cong$ 0,020 06 g de Hg $\cong$ 0,023 61 g de Hg_2Cl_2

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de mercurio en cloruro mercurioso, de preferencia el de calidad para análisis.

---

*
$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O \quad (a)$$
$$2 \times \quad Hg_2Cl_2 + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,HgCl_2 + 2\,\varepsilon \quad (b)$$
$$IO_3^- + 2\,Hg_2Cl_2 + 4\,Cl^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons I^+ + 4\,HgCl_2 + 3\,H_2O \quad (c)$$

de acuerdo con la ecuación b) el equivalente gramo es igual al átomo gramo de mercurio. *(N. del T.)*

Técnica. — Se pesa,* al miligramo, unos 2,5 g de cloruro mercúrico finamente pulverizado y se disuelve en 100 ml de agua, en un matraz aforado; se lleva a volumen. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml de la solución a un frasco cónico, se agregan 25 ml de agua, 2 ml de ácido clorhídrico *N* y un exceso de solución de ácido fosforoso al 50 por ciento. Se agita fuertemente y se deja en reposo durante 12 horas o más. Se filtra el cloruro mercurioso precipitado, por papel de filtro cuantitativo (o mediante un crisol de Gooch, con amianto) y se lava el precipitado con porciones pequeñas de agua fría. Se pasa cuantitativamente el precipitado junto con el papel de filtro (o el amianto) a un frasco de 250 ml, con tapa esmerilada, se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 20 ml de agua y 5 ml de tetracloruro de carbono o de cloroformo. Se titula con yodato de potasio 0,1 *N*, en la forma corriente. (secc. *III, 124*).

Se calcula el tanto por ciento de mercurio en la muestra de cloruro mercúrico.

III, 128. Determinación de estaño. — *Consideraciones generales.* — La solución de yodato de potasio reacciona cuantitativamente con cloruro estannoso, en presencia de ácido clorhídrico concentrado, de acuerdo con la ecuación:**

$$KIO_3 + 2\,SnCl_2 + 6\,HCl = KCl + 2\,SnCl_4 + ICl + 3\,H_2O$$

$$IO_3^- + 2\,Sn^{++} + 6\,H^+ = 2\,Sn^{++++} + I^+ + 3\,H_2O$$

$$KIO_3 \cong 2\,Sn$$

$$1\ \text{ml de}\ KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}005\,935\ \text{g de Sn}$$

El método tiene varias ventajas. El punto final es muy nítido. No es necesario tomar precauciones extremas para evitar la oxidación por el aire, si se toma la precaución de agregar al principio, rápidamente, la mayor parte de la solución de yodato, se puede terminar luego, cómodamente la titulación. No debe haber en solución antimonio, sales cuprosas y ferrosas, o metales precipitados; esas sustancias que interfieren pueden separarse en forma sencilla.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de estaño en el cloruro estannoso hidratado, de preferencia, de calidad, p.a.

---

* Para pesar cloruro mercúrico debe emplearse un vidrio de reloj y una espátula de vidrio o de porcelana, pues si fueran de metal, en especial de aluminio, se atacan con suma facilidad. *(N. del T.)*

**

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftharpoons I^+ + 3\,H_2O$$

$$2 \times \quad Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++} + 2\,\varepsilon \ (b)$$

$$IO_3^- + 2\,Sn^{++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons I^+ + 2\,Sn^{++} + 3\,H_2O$$

de acuerdo con la ecuación *b*), el equivalente gramo es el átomo gramo del estaño dividido por dos. *(N. del T.)*

Técnica — Se pesa, al miligramo, aproximadamente 1,5 g de cloruro estannoso cristalizado, se disuelve en ácido clorhídrico concentrado y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml de la solución a un frasco de 250 ml, con tapa esmerilada, se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 20 ml de agua y 5 ml de tetracloruro de carbono o de cloroformo. Se titula con yodato de potasio 0,1 *N*, rápidamente al principio, mientras se agita el frasco dando a su contenido un movimiento suave circular, hasta que el color del yodo, que aparece gradualmente, llegue al máximo de intensidad; se introduce entonces la tapa y se agita fuertemente. Se prosigue lentamente la titulación, se agita después de cada agregado hasta que la capa del solvente orgánico pierda su color violeta. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de estaño (estannoso) en la muestra de cloruro estannoso.

III, 129. Determinación de peróxidos *(dióxidos de plomo, bario y manganeso)*. — *Consideraciones generales.* — El método que se emplea es indirecto. Se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución de yoduro de potasio, valorada con yodato de potasio, (secc. *III, 124*), a una cantidad pesada del dióxido y se titula en la forma corriente, con solución de yodato de potasio, empleando cloroformo o tetracloruro de carbono como indicador. Las reacciones son:

$$2\,MO_2 + 2\,KI + 8\,HCl = 2\,MCl_2 + 2\,KCl + 2\,ICl + 4\,H_2O$$
$$\text{(donde M = Pb, Mn ó Ba)}$$

es decir,

$$2\,MO_2 + 2\,I^- + 8\,H^+ = 2\,M^{++} + 2\,I^+ + 4\,H_2O \qquad \text{(oxidación del } I^-\text{)}$$
$$KIO_3 + 2\,KI + 6\,HCl = 3\,KCl + 3\,ICl + 3\,H_2O$$

$$IO_3^- + 2\,I^- + 6\,H^+ = 3\,I^+ + 3\,H_2O \quad \text{(titulación por retorno)}$$

Ahora bien, $MO_2 \cong KI$, de modo que si el exceso de yoduro es decir,
se determina por titulación con el yodato, el tanto por ciento de MO_2, en la muestra. puede calcularse fácilmente. La materia orgánica presente no interfiere en la determinación.

Como práctica, puede determinarse el tanto por ciento de PbO_2 en un dióxido comercial.

Técnica. — Se pesa al 0,1 mg, aproximadamente 0,4 g de dióxido de plomo y se pasa a un frasco con tapa esmerilada de 250 ml; puede pasarse al frasco, con un poco de agua, mediante piseta. Se agregan 25 ml de yoduro de potasio 0,1 *N* y un volumen de ácido clorhídrico concentrado igual al volumen de la

solución que contiene el frasco. Se tapa y se agita hasta que el dióxido de plomo se haya disuelto. Se titula el exceso de yoduro de potasio con yodato de potasio 0,1 *N*, como se describió en la secc. *III, 124*. Se titula la solución de yoduro de potasio con solución valorada de yodato de potasio y, entonces, se calcula la cantidad de yoduro de potasio que ha reaccionado con el dióxido de plomo.

Se calcula el tanto por ciento de PbO_2 en la muestra empleada.

III, 130. Determinación de peróxido de hidrógeno. — *Consideraciones generales.* — El método se basa en la reacción de la solución diluída de peróxido de hidrógeno con un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de arsenito de sodio, en presencia de hidróxido de sodio: *

$$As_2O_3 + 2\,H_2O_2 = As_2O_5 + 2\,H_2O$$

El exceso de arsenito de sodio se determina, titulando con yodato de potasio, como se detalló en la secc. *III, 125*:

$$KIO_3 + As_2O_3 + 2\,HCl = KCl + As_2O_5 + ICl + H_2O$$

$$IO_3^- + As_2O_3 + 2\,H^+ = I^+ + As_2O_5 + H_2O$$

La cantidad de arsenito, encontrada por titulación, se resta de la inicial. Puesto que $As_2O_3 \cong 2\,H_2O_2$, el tanto por ciento de peróxido de hidrógeno puede calcularse fácilmente. Este método, como el de la secc. *III, 110*, no es interferido por conservadores orgánicos.

Técnica. — Se diluye 25 ml de agua oxigenada de "20 volúmenes" a 250 ml, en un matraz aforado. Se toma 50 ml de arsenito de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 104 A*) y se pasa a un frasco de 250 ml con tapa esmerilada y se agregan lentamente, mediante una bureta, 10 ml de solución de hidróxido de sodio al 10 por ciento y 25 ml de la solución diluída de peróxido de hidrógeno, mientras se agita suave y circularmente el contenido del frasco. Se deja en reposo durante 2 minutos y, con cuidado, se agrega 50 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se coloca el tapón de vidrio y, mientras se lo sujeta firmemente, se agita el frasco. Se suelta la tapa con cuidado de manera que permita el desprendimiento del dióxido de carbono ** (que produce una presión en el interior del frasco) sin pérdida de solución. Se agrega 5 ml

---

*
$$H_2O_2 + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,OH^-$$
$$AsO_3^{---} + OH^- \rightleftharpoons AsO_4^{---} + H^+ + 2\,\varepsilon$$
$$\overline{H_2O_2 + AsO_3^{---} \rightleftharpoons AsO_4^{---} + H_2O}$$
(*N. del T.*)

** Que proviene del carbonato de sodio que impurifica la solución de hidróxido de sodio. (*N. del T.*)

de cloroformo o de tetracloruro de carbono y se titula el ácido arsenioso no oxidado con yodato de potasio 0,1 *N* = 0,025 *M*. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución diluída de peróxido de hidrógeno.

Se titula 25 ml de la solución de arsenito con la solución valorada de yodato de potasio (secc· *III, 125*). Se calcula el volumen de la solución de arsenito que ha reaccionado con el peróxido de hidrógeno y el tanto por ciento de H_2O_2, en la solución original.

$$1 \text{ ml de } As_2O_3\, N \cong 0{,}017\,01 \text{ g de } H_2O_2$$

III, 131. Determinación de hidrazina. — *Consideraciones generales.* — La hidrazina reacciona con el yodato de potasio en las condiciones experimentales del método de Andrews.

$$KIO_3 + N_2H_4 + 2\,HCl = KCl + N_2 + ICl + 3\,H_2O$$
$$IO_3^- + N_2H_4 + 2\,H^+ = I^+ + N_2 + 3\,H_2O$$
$$KIO_3 \cong N_2\,H_4$$

Así, *

$$1 \text{ ml de } KIO_3\, 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}000\,801\,3 \text{ g de } N_2H_4 \cong 0{,}003\,253 \text{ g de } N_2H_4 \,.\, H_2SO_4$$

Como práctica, puede determinarse $N_2H_4 \,.\, H_2SO_4$ en sulfato de hidrazina, de preferencia, de calidad p.a.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, 0,08 - 0,1 g de sulfato de hidrazina y se pasa a un frasco de 250 ml, con tapa esmerilada, se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 20 ml de agua y 5 ml de cloroformo o de tetracloruro de carbono. Se titula lentamente mediante bureta, con yodato de potasio 0,1 *N* = 0,025 *M*, agitando entre agregados sucesivos, hasta que la capa de solvente orgánico se haya decolorado.

Se calcula el tanto por ciento de $N_2H_2 \,.\, H_2SO_4$ en la muestra analizada.

III, 132. Determinación de talio. — *Consideraciones generales.* — Las sales taliosas se oxidan con yodato de potasio, en las condiciones experimentales del método de Andrews, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$KIO_3 + 2\,TlCl + 6\,HCl = KCl + 2\,TlCl_3 + ICl + 3\,H_2O$$
$$IO_3^- + 2\,Tl^+ + 6\,H^+ = I^+ + 2\,Tl^{+++} + 3\,H_2O$$
$$KIO_3 \cong 2\,Tl$$

Así, **

$$1 \text{ ml de } KIO_3\, 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}010\,22 \text{ g de } Tl$$

* Pues, $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\,H^+ + 4\,\varepsilon$
por lo que el equivalente gramo de la hidrazina es un mol dividido por cuatro. *(N. del T.)*

** Pues, $Tl^+ \rightleftarrows Tl^{+++} + 2\,\varepsilon$
por lo que el equivalente gramo es el átomo gramo dividido por dos. *(N. del T.)*

Técnica. — Se pipetea 20 ml de la solución que contiene 0,25 - 0,3 g de talio (como nitrato talioso) y se pasa a un frasco de 250 ml, con tapa esmerilada, se agregan 60 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de cloroformo o de tetracloruro de carbono. Se titula, en la forma usual, con yodato de potasio, 0,1 *N* = 0,025 *M* (secc. *III, 124*) hasta que el color violeta de la capa de solvente orgánico haya desaparecido.

Se calcula el contenido de talio de la solución.

III, 133. Determinación de hierro. — *Consideraciones generales.* — El hierro ferroso, en solución de ácido clorhídrico, es mucho menos estable que en solución de ácido sulfúrico, por lo que, las titulaciones con yodato de potasio 0,1 *N*, en las condiciones usuales, no son satisfactorias, debido principalmente a la oxidación de la sal ferrosa por el oxígeno del aire. Si se agrega un exceso de solución de cloruro de yodo a la solución de la sal ferrosa *antes* del ácido clorhídrico, el hierro ferroso es oxidado por el monocloruro de yodo y el yodo liberado puede titularse con solución valorada de yodato de potasio:

$$2\,Fe^{++} + 2\,ICl + HCl = 2\,Fe^{+++} + I_2 + 2\,Cl^- + HCl$$
$$2\,I_2 + KIO_3 + 6\,HCl = KCl + 5\,ICl + 3\,H_2O$$

La solución a titular con yodato de potasio debe contener suficiente ácido clorhídrico como para evitar la hidrólisis del monocloruro de yodo que se forma. Al final de la titulación, debe haber, por lo menos, un 50 por ciento en volumen de ácido clorhídrico concentrado.

Para obtener resultados más exactos, debe valorarse la solución de yodato de potasio con hierro puro, preferentemente después de su disolución en ácido clorhídrico y de haberlo hecho pasar por el reductor de plata (secc. *II, 39 C*).

Técnica. — Como práctica puede titularse sulfato ferroso amónico 0,1 *N* con yodato de potasio 0,1 *N*.

Se prepara la *solución de monocloruro de yodo* disolviendo 5 g de yoduro de potasio p.a. y 3,22 g de yodato de potasio p.a. en 37,5 ml de agua y agregando 37,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de tetracloruro de carbono. Si la capa de tetracloruro de carbono no tiene un color rosado pálido, después de agitar fuertemente, se agrega una cantidad pequeña de solución de yoduro de potasio hasta que se observe la presencia de yodo en el tetracloruro de carbono; si el color de la capa del solvente orgánico es más intenso que un rosado pálido, se agrega una cantidad pequeña de solución de yodato de potasio para transformar el yodo en monocloruro de yodo.

A 25 ml de solución de sulfato ferroso 0,1 *N* se agregan 6 ml de solución de monocloruro de yodo, 60 ml de ácido clorhídrico

concentrado y 5 ml de cloroformo o tetracloruro de carbono. Se titula, en frío, con yodato de potasio 0,1 *N* de la manera usual.

También puede reemplazarse el solvente no miscible por 0,5 ml del indicador amaranto (agregado después que la mayor parte del color de yodo haya desaparecido); en el punto final, el viraje es de rojo a incoloro.

Se titula la solución de sulfato ferroso amónico 0,1 *N* con solución de permanganato de potasio 0,1 *N* o sulfato cérico 0,1 *N* y se compara con el resultado obtenido por el método del yodato de potasio.

III, 134. Determinación de vanadio con yodato de potasio. — *Consideraciones generales.* — Los vanadatos son reducidos por los yoduros, en solución fuertemente ácida (ácido clorhídrico), a vanadio tetravalente, en atmósfera de dióxido de carbono:

$$2\,H_3VO_4 + 2\,HI + 4\,HCl = 2\,VOCl_2 + I_2 + 6\,H_2O$$

El yodo liberado y el exceso de yoduro se determinan titulando con solución valorada de yodato de potasio; la concentración del ácido clorhídrico no debe llegar a ser menor que 7 *N* para evitar la reoxidación del compuesto de vanadio por el cloruro de yodo.

$$HIO_3 + 2\,I_2 + 5\,HCl = 5\,ICl + 3\,H_2O$$
$$HIO_3 + 2\,HI + 3\,HCl = 3\,ICl + 3\,H_2O$$

La reacción resultante es:

$$4\,H_3VO_4 + 4\,HI + HIO_3 + 13\,HCl = 4\,VOCl_2 + 5\,ICl + 15\,H_2O$$
$$1\text{ ml de }KIO_3\ 0{,}1\,N\ (0{,}025\,M) \cong 0{,}005\,095\text{ g de V}^*$$

Este método puede aplicarse en presencia de arseniato, fosfato, hierro férrico y ácido túngstico, que se mantiene en solución, agregando ácido fosfórico.

Técnica. — Se toma 25 ml de la solución que contenga 0,05 - 0,10 g de vanadio (como vanadato), se pasa a un frasco de 250 ml con tapa esmerilada y se desaloja el aire mediante una corriente rápida de dióxido de carbono, durante 2 - 3 minutos, sin que burbujee en la solución. Se agrega una cantidad suficiente de ácido clorhídrico concentrado como para que la solución sea 6 - 8 *N*, durante la titulación. Se introduce un volumen conocido, en exceso, de yoduro de potasio aproximadamente 0,1 *N* = 0,05 *M*, que se ha titulado con solución valorada de yodato (secc. *III, 124*). Se agita el contenido del frasco, se deja estar durante 1 - 2 minutos, se agrega 5 ml de tetracloruro de carbono y se titula, lo más rápidamente posible, con yodato de potasio

* Pues, $H_3VO_4 + 3\,H^+ \rightleftarrows VO^{++} + 3\,H_2O + \varepsilon$
por lo que el equivalente gramo es el átomo gramo. *(N. del T.)*

0,1 N = 0,025 M hasta que no se observe más el color del yodo en la capa del solvente orgánico. Si fuera necesario, se agrega, ácido clorhídrico durante la titulación, para que la concentración no sea menor que 7 N.

Se calcula la concentración de vanadio en la solución.

OXIDACIONES CON BROMATO DE POTASIO

III, 135. — Consideraciones generales. — El bromato de potasio es un oxidante enérgico en solución ácida (tabla XVI, secc. *I, 46*). Muchas sustancias oxidables lo reducen fácilmente a bromuro:

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon = Br^- + 3\,H_2O$$

Por eso, el equivalente gramo es 1/6 de mol $KBrO_3/6$, o sea, 167,02/6 = 27,84 g; una solución 0,1 N contiene 2,784 g de bromato de potasio por litro.* Al final de la titulación se produce bromo libre:

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

La presencia de bromo libre, en el punto final de la titulación puede reconocerse por su color amarillo; pero es mejor emplear indicadores, como heliantina, rojo de metilo, carmín índigo (de preferencia a 80 - 90° C), punzó brillante 5 R, Bordeaux o azul negro de naftol (temperatura ambiente). Estos indicadores tienen su color usual en solución ácida, pero son destruídos por una cantidad pequeña de bromo. Al emplear un indicador de oxidación irreversible durante la titulación se destruye progresivamente, por lo que al aproximarse el punto final debe agregarse más indicador. La cantidad de solución de bromato consumida por el indicador es despreciable y para soluciones 0,1 N no es necesario efectuar un "blanco". Las titulaciones directas, con solución de bromato, empleando colorantes como indicadores irreversibles, se efectúan usualmente en solución de ácido clorhídrico, cuya concentración no debe ser menor que 1,5 - 2 N. Al término de la titulación se produce algo de cloro a causa de la reacción:

$$10\,Cl^- + 2\,BrO_3^- + 12\,H^+ = 5\,Cl_2 + Br_2 + 6\,H_2O$$

que inmediatamente decolora el indicador.

Las titulaciones deben efectuarse lentamente, de modo que el viraje del indicador, que es una reacción algo lenta, pueda reconocerse fácilmente. Si las determinaciones deben efectuarse

---

* Antes se llegaba al mismo resultado con la ecuación hipotética:

$$H\,BrO_3 = H\,Br + 3\,O$$

es decir, un mol de bromato de potasio da 6 equivalentes de oxígeno.

rápidamente, el volumen de la solución de bromato que se utilice debe ser conocido, aproximadamente, pues, empleando colorantes como indicadores irreversibles, no hay una forma sencilla de saber si el punto final está próximo. Con indicadores muy coloreados (punzó brillante 5 *R*, Bordeaux o azul negro de naftol), la coloración disminuye a medida que el punto final se acerca (debido a un exceso local de bromato) y, entonces, puede agregarse otra gota de indicador. En el punto final, el indicador se destruye irreversiblemente y la solución queda incolora o muy débilmente coloreada. Si la decoloración del indicador motiva un punto final dudoso puede agregarse otra gota del indicador; si el indicador se ha decolorado prematuramente, la gota adicional colorea nuevamente la solución y si ya se había llegado al punto final, el indicador agregado se destruye por el ligero exceso del oxidante presente en la solución.

El empleo de indicadores redox reversibles en las determinaciones de arsénico y antimonio trivalentes, ha simplificado considerablemente la técnica; pueden emplearse como indicadores reversibles, la α-naftoflavona * y la *p*-etoxicrisoidina. ** Se recomienda agregar una cantidad pequeña de ácido tartárico cuando se titula antimonio trivalente con bromato de potasio, empleando *p*-etoxicrisoidina.

Las ecuaciones siguientes corresponden a titulaciones directas con solución valorada de bromato: ***

---

* α-naftoflavona, $C_{19}H_{12}O_2$

CO — CH — C . C_6H_5 — O

** *p*-etoxicrisoidina, 4-etoxi-2,4-diamino, azobenceno, $C_{14}H_{16}ON_4$

NH_2

C_2H_5O — N — N — NH_2

***

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \qquad \text{(a)}$$
$$3 \times \qquad As^{+++} \rightleftharpoons As^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$BrO_3^- + 3\,As^{+++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3\,As^{5+} + 3\,H_2O$$

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \qquad \text{(b)}$$
$$3 \times \qquad Sb^{+++} \rightleftharpoons Sb^{5+} + 2\,\varepsilon$$
$$BrO_3^- + 3\,Sb^{+++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3\,Sb^{5+} + 3\,H_2O$$

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \qquad \text{(c)}$$
$$3 \times \qquad Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2\,\varepsilon$$
$$BrO_3^- + 3\,Sn^{++} + 6\,H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3\,Sn^{++++} + 3\,H_2O$$

$$2 \times \qquad BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \qquad \text{(d)}$$
$$3 \times \qquad N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\,H^+ + 4\,\varepsilon$$
$$2\,BrO_3^- + 3\,N_2H_4 \rightleftharpoons 2\,Br^- + N_2 + 6\,H_2O$$

$$KBrO_3 + 3\,H_3AsO_3\,(+\,HCl) = KBr + 3\,H_3AsO_4\,(+\,HCl) \quad (a)$$

$$KBrO_3 + 3\,SbCl_3 + 6\,HCl = Kbr + 3\,SbCl_5 + 3\,H_2O \quad (b)$$

$$KBrO_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = KBr + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O \quad (c)$$

$$2\,KBrO_3 + 3\,N_2H_4\,(+\,HCl) = 2\,KBr + 3\,N_2 + 6\,H_2O\,(+\,HCl) \quad (d)$$

$$KBrO_3 + NH_2OH\,(+\,HCl) = KBr + HNO_3 + H_2O\,(+\,HCl) \quad (e)$$

$$KBrO_3 + 6\,K_4\,[Fe(CN)_6] + 6\,HCl = KBr + 6\,K_3\,[Fe(CN)_6] + 6\,KCl + 3\,H_2O \quad (f)$$

Ciertas sustancias que no se pueden oxidar directamente con bromato de potasio, reaccionan cuantitativamente con un exceso de bromo. Se pueden obtener fácilmente soluciones ácidas de bromo de concentración exactamente conocida a partir de una solución valorada de bromato de potasio, agregándole ácido y un exceso de bromuro:

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

En esta reacción 1 mol de bromato produce 6 átomos gramo de bromo; por lo que el equivalente gramo es un sexto de mol, es decir, igual que cuando el bromato de potasio se emplea en una titulación directa. El bromo es muy volátil y, por esto, tales operaciones deben efectuarse a temperaturas lo más bajas posible y en frascos con tapa esmerilada. El exceso de bromo puede determinarse yodométricamente agregando un exceso de yoduro de potasio y titulando el yodo liberado con solución valorada de tiosulfato:*

$$2\,KI + Br_2 = 2\,KBr + I_2$$

El bromato de potasio puede obtenerse fácilmente de muy alta pureza; el producto p.a. alcanza una pureza no menor que 99,9 por ciento; se puede secar a 120 - 150° C, es una sal anhidra y la solución acuosa se conserva indefinidamente. Se emplea como patrón primario. La única desventaja es que su equivalente gramo es relativamente pequeño. **

III, 136. Preparación de bromato de potasio 0,1 *N*. — El bromato de potasio p.a., finamente pulverizado, se seca durante 1-2 ho-

---

*

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \quad (e)$$

$$NH_2OH + 2\,H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 7\,H^+ + 6\,\varepsilon$$

$$BrO_3^- + NH_2OH \rightleftharpoons Br^- + NO_3^- + H^+ + H_2O$$

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,\varepsilon \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \quad (f)$$

$$6 \times \quad [Fe(CN)_6]^{----} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{---} + \varepsilon$$

$$BrO_3^- + 6\,[Fe(CN)_6]^{----} + 6\,H^+ \rightleftharpoons Br^- + 6\,[Fe(CN)_6]^{---} + 3\,H_2O$$

(N. del T.)

$$Br_2 + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons 2\,Br^-$$

$$2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,\varepsilon$$

$$Br_2 + 2\,I^- \rightleftharpoons 2\,Br^- + I_2$$

(N. del T.)

** Desventaja que se salva mediante el empleo de una balanza de precisión. (*N. del T.*)

ras a 120° C y se deja enfríar en un desecador. Se pesa, al miligramo, 2,784 g de bromato de potasio puro y se disuelve en un matraz aforado de 1 litro, llevando a volumen con agua y homogeneizando.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE BROMATO DE POTASIO

III. 137, Determinación de antimonio o de arsénico. — *Consideraciones generales.* — El antimonio o el arsénico deben estar como trivalentes. La reacción del arsénico o del antimonio trivalentes con el bromato de potasio se expresa en la ecuación siguiente:

$$2\,KBrO_3 + 3\,As_2O_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + 3\,As_2O_5 + 2\,HBr$$

una ecuación similar corresponde a la oxidación del antimonio trivalente.

$$1 \text{ ml de } KBrO_3\,N \cong 0{,}049\,46 \text{ g de } As_2O_3 \cong 0{,}037\,46 \text{ g de As}$$
$$\cong 0{,}072\,88 \text{ g de } Sb_2O_3 \cong 0{,}060\,88 \text{ g de Sb.}$$

La presencia de estaño y de cantidades relativamente grandes de hierro y cobre interfieren en estas determinaciones.

Como práctica del empleo de la solución de bromato de potasio se puede: a) titular arsenito de sodio aproximadamente 0,1 *N*, con bromato de potasio valorado, y b) determinar el tanto por ciento de antimonio en el tártaro emético.

Técnica. — Titulación de una solución valorada de arsenito de sodio. — Método A. (con indicador irreversible). — Se introduce 25 ml de arsenito de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 48, técnica A, nota 1* y secc. *III, 104 A*), en un frasco cónico de 250 ml; se agregan 25 ml de agua, 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 gotas de rojo de metilo, o bien, de preferencia, de los indicadores* azul negro de naftol (solución acuosa al 0,1 %), o punzó brillante 5 R (solución acuosa al 0,2 %), o Bordeaux (solución acuosa al 0,1 %). Se titula lentamente con bromato de potasio 0,1 *N*, agitando la solución. Cuando se acerca el punto final, se agrega la solución de bromato, gota a gota, a intervalos de 2 - 3 segundos entre cada gota, hasta que la solución sea incolora o amarilla muy pálida. Si el color del indicador disminuye se agrega otra gota del indicador. (La decoloración inmediata del indicador significa que el punto final se habrá pasado y,

* El azul negro de naftol (British Colour Index, Nº 246), Brillant Ponceau 5 R (B.C.I., Nº 185) y Bordeaux (B.C.I., Nº 88), de calidad como para ser empleados como indicadores, se pueden obtener de la G. Frederick Smith Chemical Co., 867 McKinley Avenue, Columbus, Ohio, EE. UU., o de la Eimer and Amend, 635 Greenwich Street, New York 14, N. Y., o de la Fisher Scientific Compnay, 717 Forbes Street, Pittsburgh 19, Pa., EE. UU.

entonces, la titulación carece de valor). Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de arsenito; los valores obtenidos no deben diferir, entre sí, en más de 0,1 ml.

Se calcula el título de la solución de arsenito de sodio.

Método B (con indicador reversible). — Se introduce 25 ml de la solución valorada de arsenito de sodio en un frasco cónico de 250 ml, se agregan 10 ml de solución de bromuro de potasio al 10 por ciento, 6 ml de ácido clorhídrico concentrado, 10 ml de agua y, como indicador (1) 1 ml de α-naftoflavona. Se titula con bromato de potasio 0,1 *N* hasta que la solución tome color anaranjado persistente. A veces, resulta ventajoso agregar una gota más del indicador cerca del punto final. Se repite la titulación. Se compara el volumen empleado de solución de bromato de potasio con el obtenido por el *método A*.

Se efectúa otra titulación substituyendo el indicador α-naftoflavona por *p*-etoxicrisoidina (2). Cuando se está cerca del punto final, se agrega, lentamente, la solución de bromato, porque la desaparición del color rojo no es instantánea. En el punto final hay un cambio nítido de rojo (rosado) a amarillo muy pálido. Se repite la titulación. Se calcula el título de la solución de arsenito de sodio.

Notas. 1. Es importante que la α-naftoflavona sea pura; debe ser blanca, cristalina, de punto de fusión 155-156°C y fácilmente soluble en alcohol etílico caliente. El *indicador α-naftoflavona* se prepara disolviendo 0,1 g del compuesto puro en 100 ml de etanol.

2. El *indicador p-etoxicrisoidina* se prepara disolviendo 0,2 g de la sustancia sólida en 100 ml de agua o de etanol.

Técnica. — Determinación de antimonio en tártaro emético. Método A. (con indicador irreversible). — Se pesa, al miligramo, unos 4 g de tartrato de potasio y antimonilo p.a., finamente pulverizado ó 5 g de tártaro emético, se disuelve en agua, se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml, y se homogeneiza. Se pasa 25 ml de esta solución a un frasco cónico de 250 ml, se agregan 25 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 gotas de rojo de metilo o, de preferencia, de los indicadores azul negro de naftol, punzó brillante 5 R o Bordeaux. Se titula con bromato de potasio 0,1 *N* agitando, continuamente la solución hasta que el color del indicador comience a debilitarse, se agrega una gota más del indicador y se prosigue la adición de la solución de bromato, gota a gota, con intervalos de 2 - 3 segundos entre cada gota, hasta que el color de la solución haya desaparecido. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de antimonio en la muestra empleada.

Método B (con indicador reversible). — Se pasa 25 ml de la solución de tartrato de potasio y antimonilo, preparada como en el *método* A, a un frasco cónico de 250 ml; se agregan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, 10 ml de solución de bromuro de potasio al 10 por ciento, 25 ml de agua y, como indicador, 1 ml de α-naftoflavona. Se titula con bromato de potasio 0,1 *N* hasta que el color de la solución vire nítidamente de incoloro a anaranjado. Se repite la titulación con otra porción de 25 ml de la solución.

También puede efectuarse la determinación como en el *método B*, pero empleando, como indicador, 2 gotas de *p*-etoxicrisoidina. Se agrega el bromato de potasio 0,1 *N*, lentamente, cerca del punto final, pues el cambio de color de rojo (rosado) a amarillo muy pálido, no es instantáneo.

Se calcula el tanto por ciento de antimonio en la muestra empleada.

III, 138. Determinación de cationes mediante 8-hidroxiquinoleina ("oxina"). — *Consideraciones generales.* — Ciertos cationes como el aluminio, hierro, cobre, cinc, cadmio, níquel, cobalto, manganeso y magnesio, en determinadas condiciones de *p*H dan precipitados cristalinos bien definidos con 8-hidroxiquinoleina. Esos precipitados tienen la fórmula general $M(C_9H_6ON)_n$, donde *n* es la valencia del catión, M^{n+} (secc. *I, 62 C*). La oxina se libera, tratando los oxinatos con ácido clorhídrico diluído. La oxina reacciona con 4 equivalentes de bromo para dar 5 : 7 —dibromo— 8-hidroxiquinoleina (R. Berg, 1926) :

$$C_9H_7ON + 2\,Br_2 = C_9H_5ONBr_2 + 2\,HBr$$

Así, 1 mol del oxinato de un metal divalente requiere 8 equivalentes de bromo, mientras que el de un metal trivalente requiere 12 equivalentes. El bromo se produce por la adición de bromato de potasio 0,1 *N* y un exceso de bromuro de potasio a la solución ácida.*

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

Se dan a continuación las técnicas para la determinación de aluminio en alumbre potásico, y de magnesio en sulfato de magnesio.

Otros elementos que se pueden determinar volumétricamen-

---

*
$$\begin{array}{rl} & BrO_3^- + 6\,H^+ + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Br_2 + 3\,H_2O \\ 5\times & Br^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Br_2 + \varepsilon \\ \hline & BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,Br_2 + H_2O \end{array}$$

(N. del T.)

te, mediante el empleo de 8-hidroxiquinoleina, son el hierro, cobre (secc. *III, 106, 126*), cadmio (secc. *III, 38*), cinc (secc. *III, 135, 138*), níquel (secc. *III, 42*, y *IV, 32 D*), cobalto (secc. *III, 37*) y manganeso (secc. *III, 60* y *VI, 12*). Se da más adelante una reseña de las técnicas para cadmio, cobalto, níquel, titanio y cinc. *

Técnica A. — Determinación de aluminio. — Se prepara una solución de 8-hidroxiquinoleina al 2 por ciento en ácido acético 2 *N* (1) ; se agrega solución de amoníaco hasta que se produzca un precipitado permanente y se lo redisuelve por calentamiento.

Se pesa, al miligramo, alrededor de 3,5 g de alumbre de potasio, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ 24 H_2O, de preferencia el de calidad p.a.; se disuelve y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml de la solución, que contiene cerca de 0,02 g de Al, a un frasco cónico, se agrega 125 ml de agua y se calienta a 50 - 60° C. Se agrega, entonces, la solución de oxina en un exceso del 20 por ciento (1 ml precipita 0,001 g de Al), formándose el complejo Al $(C_9H_6ON)_3$. La precipitación es cuantitativa agregando una solución de 40 g de acetato de amonio disuelto en la menor cantidad posible de agua; se agita la solución y se deja enfriar. Se filtra el precipitado granular por un crisol filtrante de vidrio de filtración rápida (o crisol filtrante de porcelana) y se lava con agua caliente (2). El complejo se disuelve en ácido clorhídrico concentrado caliente, se recoge la solución en un frasco con tapa esmerilada de 250 ml, se agregan unas gotas de indicador (solución de la sal sódica del rojo de metilo al 0,1 % o solución de índigocarmín al 1 %) y 0,5 - 1 g de bromuro de potasio puro. Se titula lentamente con bromato de potasio 0,1 *N* (es decir, *M/60*) hasta que el color sea francamente amarillo (con cualesquiera de los dos indicadores). Como el punto final es dudoso, es mejor agregar un ligero exceso de solución valorada de bromato (así, se forma bromo libre que se lo reconoce tomando una gota de la solución y efectuando la reacción con papel de yoduro de potasio-almidón), se diluye considerablemente la solución con ácido clorhídrico 2 *N* (para evitar la precipitación de 5 - 7 dibromo-8-hidroxiquinoleina durante la titulación), y entonces, se agrega 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando solución de almidón como indicador (3). Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de aluminio.

De las consideraciones anteriores, es evidente que Al $\cong$ 12 Br,

---

* Para otros elementos, ver R. Berg, *Die Analytische Vermendung von 8-Oxychinolin ("Oxin") und Seiner Derivate*, 2ª edición, 1938 (F. Enke; J. W. Edwards, Ann Arbor).

es decir, un átomo gramo de aluminio equivale a 12000 ml de bromato 0,1 *N* (o tiosulfato 0,1 N).

$$1 \text{ ml de } KBrO_3 \, N \cong 0{,}002\,249 \text{ g de Al.}$$

Se calcula el tanto por ciento de aluminio en la muestra empleada.

Notas. 1. No se puede usar una solución alcohólica, porque el complejo de aluminio es algo soluble en alcohol. Ni se puede usar este solvente para lavar el complejo.

2. Así, se elimina el exceso de oxina. De ese modo se evitan los errores debidos a la adsorción de yodo.

3. Durante la titulación se puede separar un compuesto pardo, de adición de yodo con el compuesto dibromo; este compuesto, usualmente se disuelve durante la titulación posterior con tiosulfato produciendo una solución amarilla, de modo que, el punto final, con solución de almidón se puede reconocer de la manera corriente. A veces, el compuesto de color oscuro, que contiene el yodo adsorbido, no se disuelve fácilmente, lo que motiva una cierta inseguridad en el punto final; esta dificultad se puede salvar agregando 10 ml de disulfuro de carbono antes que la solución de yoduro de potasio.

Técnica B. — Determinación de magnesio. — Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 1,0 g de sulfato de magnesio cristalizado, de preferencia el de calidad p.a.; se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pipetea 25 ml de esta solución y se pasa a un vaso de precipitados, se agrega 5 g de acetato de amonio disuelto en 50 ml de agua y se calienta a ebullición. Se agrega en ligero exceso, solución de oxina al 2 por ciento en ácido acético 2 *N* * y, después, lentamente, una solución concentrada de amoníaco, agitando la solución, hasta que sea débilmente alcalina (por ejemplo, al papel de fenolftaleína). Se hierve durante 1 - 2 minutos, hasta que el precipitado amarillo se vuelva cristalino y se deja sedimentar. El líquido sobrenadante debe ser amarillo, lo que indica que hay un exceso de reactivo. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio (de porosidad No. 3 ó por crisol filtrante de porcelana) y se lava a fondo con agua caliente (1). Se disuelve el precipitado, en el filtro, con ácido clorhídrico 2 - 3 *N* y se lava el filtro con el mismo ácido hasta que los lavados sean incoloros. Se pasan cuantitativamente el filtrado y los lavados a un frasco con tapa esmerilada. Se agregan 1 g de bromuro de potasio puro y varias gotas de indicador (rojo de metilo o índigo-carmín) y se titula con bromato de potasio 0,1 *N* como se describió en la determinación de aluminio (*técni-*

* Para la preparación del reactivo ver secc. *I, 62, C*.

ca A). Se encuentra en este caso la misma dificultad para reconocer el punto final, que se salva en forma análoga. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de magnesio en la muestra empleada.

$$1 \text{ ml de } KBrO_3\,N \cong 0{,}003\,040 \text{ g de Mg}$$

Nota. 1. El "oxinato" de magnesio es algo soluble en agua caliente, por lo que debe interrumpirse el lavado cuando el color del filtrado cambia de amarillo intenso a amarillo pálido. Es más conveniente emplear en el lavado una solución caliente de amoníaco al 1-2 por ciento (R. Berg, 1938).

Técnica C. — Determinación de cadmio. — La solución (unos 100 ml, que contenga hasta 0,1 g de Cd) se trata con solución de carbonato de sodio, hasta que sea débilmente turbia y la turbiedad se elimina mediante agregado de ácido acético diluído. La solución se calienta a 60° C, se agregan 3 - 5 g de acetato de sodio (1) y, mientras se agita, solución alcohólica de oxina al 2 por ciento, en ligero exceso; la solución sobrenadante es de un color amarillo oro y el precipitado de $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ amarillo pálido. Se calienta casi a ebullición, se retira y se deja en reposo durante unos minutos y se filtra por crisol filtrante de porcelana o de vidrio; se lava con agua caliente (2), se disuelve en ácido clorhídrico de moderada concentración (por ejemplo, 4 *N*) se titula con bromato de potasio 0,1 *N* (*técnica A*).

$$1 \text{ ml de } KBrO_3\,N \cong 0{,}014\,05 \text{ g de Cd}$$

Notas. 1. Si hay inicialmente cobre, la precipitación debe efectuarse en una solución de ácido acético al 10 por ciento, sin agregar acetato de sodio. De este modo, el cobre precipita totalmente como $Cu(C_9H_6ON)_2$ * y el cadmio queda en solución, de la que se lo precipita por neutralización y adición de acetato de sodio. Además, la precipitación, en presencia de cianuro de potasio, en soluciones de acetato de sodio que contienen vestigios de ácido acético, asegura que si hay mercurio, permanezca en solución.

2. Para la *determinación gravimétrica de cadmio*, el precipitado se seca a 130°C y se pesa como $Cd(C_9H_6ON)_2$, que contiene 28,05 por ciento de Cd.

Técnica D.—Determinación de cobalto. — La solución ** neutra o débilmente ácida (ácido acético) de la sal cobaltosa (150 ml hasta 0,06 g de Co), que contenga acetato de sodio (5 g), se calienta a 70° C, se trata con un ligero exceso de solución alcohó-

* Para la determinación gravimétrica de cobre, el precipitado se seca a 105-110°C y se pesa como $Cu(C_9H_6ON)_2$, que contiene 18,07 por ciento de Cu.

** Si hay ácidos minerales, se agrega acetato de sodio.

lica de oxina al 2 por ciento y se hierve, suavemente, hasta que el precipitado amorfo, débilmente pardo, del oxinato de cobalto, $Co\ (C_9H_6ON)_2 \cdot 2\ H_2O$ pase a ser cristalino. Se deja sedimentar, se filtra por crisol filtrante de vidrio o de porcelana, se lava con agua caliente, se disuelve en ácido clorhídrico de mediana concentración y se titula con bromato de potasio 0,1 *N* (*técnica A*).

$$1\ ml\ de\ KBrO_3\ N \cong 0{,}007\ 368\ g\ de\ Co$$

Técnica E.—Determinación de níquel.—La solución de la sal niquelosa (150 ml; hasta 0,1 g de Ni) que contenga 3 - 5 g de acetato de sodio y 8 - 10 por ciento de ácido acético, se calienta a 70° C, se trata con un exceso de solución alcohólica de oxina al 2 por ciento y se hierve hasta que el precipitado de $Ni\ (C_9H_6ON)_2 . 2\ H_2O$ pase a ser granular. Se filtra por crisol filtrante de vidrio o porcelana, se lava a fondo, el precipitado, con agua caliente, se disuelve en ácido clorhídrico y se titula con bromato de potasio 0,1 *N* (*técnica A*).

$$1\ ml\ de\ KBrO_3\ N \cong 0{,}007\ 335\ g\ de\ Ni$$

Nota. Esta técnica permite una separación total del manganeso.

Técnica F.—Determinación de titanio.—La solución (150 ml; ml; hasta 0,07 g de Ti) se trata con 1 g de ácido tartárico, 0,5 g de acetato de sodio y con amoníaco hasta reacción alcalina a la fenolftaleína y, finalmente, con 1,5 ml de ácido acético glacial. La solución se calienta a 60°C, se agita mientras se agrega solución alcohólica de oxina al 2 por ciento en exceso y se hierve durante 10 minutos, para que pase a granular el oxinato de titanilo, $TiO(C_9H_6ON)_2 . 2\ H_2O$. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio o de porcelana y se lava con agua caliente (1). El precipitado se disuelve en ácido clorhídrico (1 + 1) y se titula con bromato de potasio 0,1 *N* y tiosulfato de sodio 0,1 *N* (*técnica A*).

$$1\ ml\ de\ KBrO_3\ N \cong 0{,}005\ 988\ g\ de\ Ti$$

Nota. 1. El exceso de oxina se da por eliminado cuando el filtrado del lavado es incoloro. Para confirmarlo, en caso de duda, se mezcla 25 ml del filtrado, con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, se agregan 2 gotas de solución alcohólica de rojo de metilo al 0,2 por ciento (o de la solución acuosa de la sal sódica) y una cantidad pequeña de solución de bromuro de potasio; la adición de 1 gota de bromato de potasio 0,1 *N* debe decolorar la solución.

Técnica G.—Determinación de cinc.—La solución debe contener, ya sea (I) 5 g de acetato de sodio o de amonio y 4 g de ácido acético, o (II) 5 g de tartrato de sodio, 25 ml de

hidróxido de sodio *N* en 100 ml, y no más de 0,15 g de cinc. En (I), la solución se calienta a 60° C, se trata con un ligero exceso de solución de oxina al 2 por ciento, en ácido acético 2 *N* o en alcohol, se hierve durante varios minutos, se filtra y se lava con agua caliente (1). En (II), la solución se trata con solución alcohólica de oxina al 2 por ciento en frío, se calienta a 60° C, hasta que el precipitado pase a cristalino y se filtra. El precipitado bien lavado (1) se disuelve en ácido clorhídrico 2 *N* y se titula con bromato de potasio 0,1 *N* (*técnica A*).

$$1 \text{ ml de } KBrO_3\, N \cong 0{,}008\,175 \text{ g de Zn}$$

Nota. Para la *determinación gravimétrica de cinc,* el precipitado se seca a 130-140°C y se pesa como $Zn(C_9H_6ON)_2$, que contiene 18,49 por ciento de Zn.

III, 139. Determinación de hidroxilamina. — El método se basa en la reducción de soluciones férricas, en presencia de ácido sulfúrico a ebulición y la titulación subsiguiente, en frío, con permanganato de potasio 0,1 *N*; con frecuencia, los resultados son altos, a menos que se observen rigurosamente las condiciones experimentales.

$$2\,NH_2OH + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + N_2O + H_2O$$

$$1 \text{ ml de } KMnO_4\, N \cong 0{,}01652 \text{ g de } NH_2OH$$

Se obtienen resultados mejores oxidando con bromato de potasio en presencia de ácido clorhídrico:

$$NH_2OH + HBrO_3 = HNO_3 + HBr + H_2O$$

La solución de hidroxilamina se trata con un volumen conocido de bromato de potasio 0,1 *N* (es decir, *M/60*) como para tener un exceso de 10 - 30 ml y, con 40 ml de ácido clorhídrico 5 *N*. Después de 15 minutos se determina el exceso de bromato agregando solución de yoduro de potasio y titulando con tiosulfato de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 138*).

$$1 \text{ ml de } KBrO_3\, N \cong 0{,}005\,505 \text{ g de } NH_2OH$$

OXIDACIÓN CON CLORAMINA - T

III, 140. Preparación y valoración de una solución de cloramina - T 0,1 *N*. — *Consideraciones generales.* — La cloramina - T es el derivado sódico de la *N*-cloro-p-toluenosulfonamida, $CH_3 . C_6H_4 . SO_2\,NClNa . 3\,H_2O$ (peso molecular, 281,70); puede adquirirse muy pura en el comercio; es un subproducto de la fabricación de la sacarina. La solución acuosa reacciona como

si fuera un hipoclorito y posee la ventaja de ser bastante más estable que la solución de hipoclorito de sodio:

$$CH_3 . C_6H_4 . SO_2NClNa + H_2O \rightleftarrows CH_3 . C_6H_4 . SO_2NH_2 + NaClO$$

La cloramina - T fué usada como reactivo en volumetría por A. Noll (1924) como un sucedáneo barato del yodo, en la determinación de arsénico y antimonio trivalentes; se emplea en solución débilmente ácida (3 - 5 %); si es demasiado ácido, se producen reacciones secundarias.

La cloramina - T reacciona con yoduro de potasio, en solución ácida, liberando yodo:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2NClNa + 2KI + 2HCl = CH_3.C_6H_4.SO_2NH_2 + I_2 + NaCl + 2KCl$$

El equivalente gramo es ½ mol, o sea, 281,70/2 = 140,85 g.

Reacciona también, cuantitativamente, con ácido arsenioso:

$$2CH_3.C_6H_4.SO_2NClNa + As_2O_3 + 2H_2O = 2CH_3.C_6H_4.SO_2NH_2 + As_2O_5 + 2NaCl$$

Se prepara una solución de cloramina - T, aproximadamente 0,1 *N*, disolviendo 14,5 g, del producto comercial puro, en 1 litro de agua. Se valora por uno de los dos métodos siguientes:

1. Se trata 25 ml de solución de cloromina - T con 2 ml de ácido clorhídrico 2 *N* y 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento. Se titula el yodo liberado, con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, en la forma usual, empleando 2 ml de solución de almidón como indicador.

2. Se agrega solución de cloramina - T, mediante una bureta, a 25 ml de óxido arsenioso 0,1 *N*, que contenga un cristal pequeño de yoduro de potasio puro y 1 ml de solución de almidón, hasta que aparezca un color azul permanente.

DETERMINACIONES CON SOLUCIONES VALORADAS DE CLORAMINA - T

III, 141. **Determinación de antimonio.** — Como práctica de esta técnica puede determinarse el tanto por ciento de antimonio en tártaro emético o en tartrato de potasio y antimonilo p. a.

Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 0,35 g de tártaro emético o tartrato de potasio y antimonilo p. a. y se disuelve en 100 ml de agua, en un frasco cónico. Se agregan 0,2 g de ácido tartárico, 1 g de bicarbonato de sodio, 2 ml de solución de almidón y un cristal pequeño de yoduro de potasio puro. Se titula con cloramina - T 0,1 *N* hasta obtener coloración azul permanente. Se repite la titulación con otras dos porciones similares del compuesto de antimonio.

Se calcula el tanto por ciento de antimonio en la muestra empleada.

1 ml de cloramina-T $N \cong$ 0,060 88 g de Sb

III, 142. Determinación de nitritos. — Como práctica de esta titulación, puede determinarse la pureza del nitrito de sodio, de preferencia, el de calidad p. a.

Se pesa, al miligramo, alrededor de 1,5 g de nitrito de sodio, se disuelve en agua hervida y se lleva a volumen en un matraz aforado de 500 ml. Se homogeneiza. Se pasa 50 ml de la solución valorada de cloramina - T a un frasco cónico y se agrega 25 ml de la solución de nitrito, manteniendo el pico de la pipeta debajo de la superficie del líquido. Se agrega unos ml de ácido acético diluído. La sal de sodio se descompone separándose cloramina, produciendo un enturbiamiento blanco que rápidamente disminuye de intensidad. Después de 2 minutos, se agrega un exceso de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento y se titula el yodo liberado, con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando 2 ml de solución de almidón como indicador. A otra porción de 50 ml de la solución de cloramina - T se le agrega solución de yoduro de potasio y ácido acético diluído y se titula con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N* (secc. *III, 140*) ; la diferencia entre las dos titulaciones corresponde al nitrito titulado. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de nitrito.

$$NaNO_2 + CH_3.C_6H_4.SO_2NClNa + H_2O = NaNO_3 + CH_3.C_6H_4.SO_2NH_2 + NaCl$$

$$CH_3.C_6H_4.SO_2\,NClNa \cong 2\,Na_2S_2O_3 \cong Na\,NO_2$$

1 ml de $Na_2S_2O_3$ $N \cong$ 0,023 01 g de $N_2O_3 \cong$ 0,034 56 g de $Na\,NO_2$

Se calcula el tanto por ciento de $Na\,NO_2$ en la muestra empleada.

III, 143. Determinación de estaño. — *Consideraciones generales.* El estaño debe estar presente como divalente. La reducción a estannoso puede efectuarse en solución de ácido clorhídrico, mediante aluminio (libre de hierro), torneaduras de cinc o lámina de plomo puros. Durante la titulación debe hacerse pasar por sobre la solución estannosa, una corriente continua de dióxido de carbono, para evitar la oxidación por el aire. La reacción entre la solución estannosa y la cloramina - T está dada por:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2\,NClNa + SnCl_2 + 2\,HCl = CH_3.C_6H_4.SO_2NH_2 + SnCl_4 + NaCl$$

1 ml de cloramina-T $N \cong$ 0,059 35 g de Sn

Como práctica, se puede determinar el tanto por ciento de estaño en el cloruro estannoso hidratado.

Técnica. Se pesa, al miligramo, unos 2,5 g de cloruro estannoso cristalizado, de preferencia, de calidad p. a.; se disuelve en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado; se lleva a volumen con agua destilada, hervida, en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml de la solución (que contiene, aproximadamente, 0,15 g de Sn) a un frasco cónico de 350 - 500 ml, se agregan 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 100 ml de agua y una lámina de plomo puro, de una superficie de 150 cm^2 (o una cantidad equivalente de plomo granulado p. a.). Se coloca un tapón de goma trihoradado * como se detalló en la secc. *III, 116, técnica B* y se hace pasar por el frasco una corriente lenta de dióxido de carbono. Se hierve durante 80 minutos y se deja enfriar; se mantiene la corriente de gas durante la reducción ** y la titulación subsiguiente. Se agrega suficiente hidróxido de sodio (14 - 15 g) disuelto en agua libre de aire, hasta reducir la concentración de ácido libre a 3 - 5 por ciento, con el objeto de evitar reacciones laterales con la cloramina. Se agregan un cristal de yoduro de potasio y 2 ml de solución de almidón, se titula con cloramina - T 0,1 *N*, hasta un ligero exceso, que se reconoce por la aparición de coloración azul, debida a liberación de yodo. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución.

Se calcula el tanto por ciento de estaño en la muestra empleada.

Nota. Si se desea efectuar la determinación de estaño en una sal estánnica, puede emplearse cloruro estánnico amónico (cloro estannato de amonio) $(NH_4)_2SnCl_6$.

III, 144. Determinación de ferrocianuros. — *Consideraciones generales.* Los ferrocianuros son cuantitativamente oxidados por la cloramina - T en solución débilmente ácida (2,5 %, en volumen, de ácido clorhídrico concentrado):

$$CH_3.C_6H_4SO_2NCl\,Na + 2\,H^+ + 2\,[Fe(CN)_6]^{----} =$$
$$= CH_3.C_6H_4.SO_2NH_2 + NaCl + 2\,[Fe(CN)_6]^{---}$$

Se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de cloramina - T a la solución débilmente ácida del ferrocianuro, a 40°C; se valora el exceso de cloramina - T agregando bicarbonato de sodio y un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de arsenito de sodio, titulando el exceso de arsenito con solución valorada de cloramina - T.

* También, se puede emplear la válvula de Contac Goekel. *(N. del T.)*

** La reducción no es en realidad imprescindible en el presente caso; pero se describe para ilustrar la técnica implicada en otras determinaciones como: estaño en aleación o en sal estánnica.

Como práctica, se puede determinar la pureza del ferrocianuro de potasio p. a., $K_4 [Fe(CN)_6] . 3 H_2O$.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 1 g de ferrocianuro de potasio p. a. y se disuelve en 100 ml de agua destilada, en un frasco cónico con tapa esmerilada. Se calienta a 40° C y se agrega 50 ml de cloramina - T 0,1 *N* y se agita para homogeneizar. Se agrega 1 - 1,5 g de bicarbonato de sodio, se agita hasta su disolución y se agrega un volumen conocido, en exceso, de arsenito de sodio 0,1 *N*. Se determina el exceso de arsenito agregando un cristal de yoduro de potasio y 2 ml de solución de almidón y se efectúa la titulación con solución valorada de cloramina - T hasta obtener una coloración azul permanente. Se repite la titulación con una porción similar de ferrocianuro de potasio.

Se calcula el tanto por ciento de ferrocianuro en la muestra empleada.

$$1 \text{ ml de cloramina-T } N \cong 0{,}036\,84 \text{ g de } K_4 [Fe(CN)_6]$$

OTRAS DETERMINACIONES VOLUMÉTRICAS

III, 145. Determinación de cinc con solución valorada de ferrocianuro de potasio. — *Consideraciones generales.* Los iones cinc, en medio neutro o ácido, reaccionan con solución de ferrocianuro de potasio dando ferrocianuro de potasio y cinc, muy escasamente soluble:

$$3\,Zn^{++} + 2\,K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{----} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

El punto final de la reacción se determinaba mediante indicadores externos, como el nitrato de uranilo y el molibdato de amonio. La solución de cinc acidificada se titulaba lentamente a 60 - 80° C, con solución de ferrocianuro hasta que una gota de la solución, puesta en contacto con una gota de solución de nitrato de uranilo, sobre placa de toque blanca, diera un color pardo claro debido a formación de ferrocianuro de uranilo. Recientemente, se han reemplazado los indicadores externos por indicadores internos (difenilamina, difenilbencidina o difenilaminsulfonato de sodio). Estas sustancias son indicadores de oxidación - reducción; su reacción depende de la *relación* de la concentración de ferricianuro y ferrocianuro en la solución (secc. *I, 50*). Se emplea una solución de ferrocianuro de potasio 0,05 *M* a la que se le ha agregado 0,3 g de ferricianuro de potasio por litro; la solución es aproximadamente 0,001 *M* con respecto al ferricianuro. El potencial de oxidación de un elec-

trodo ferrocianuro - ferricianuro está dado por la fórmula (secc. *I, 48*):

$$E = E^\circ + 0{,}0591 \log \frac{[\{Fe(CN)_6\}^{---}]}{[\{Fe(CN)_6\}^{----}]} \quad \text{(a 25°C)}$$

Mientras en la solución haya un exceso de iones cinc, la concentración del ferrocianuro es muy pequeña y el potencial de oxidación es grande. Cuando el cinc ha precipitado cuantitativamente, la gota siguiente de solución de ferrocianuro produce un brusco aumento en $[(Fe(CN)_6^{----}]$ y una disminución, también brusca, del potencial de oxidación. El punto final puede reconocerse mediante cualquiera de los tres indicadores mencionados. También puede efectuarse la titulación inversa, es decir, el método se puede emplear para la titulación de ferrocianuro con solución valorada de cinc.

En esta determinación es fundamental operar, tanto como sea posible, en condiciones perfectamente establecidas, para obtener resultados concordantes. No debe efectuarse la titulación muy rápidamente y la solución debe agitarse fuertemente durante la titulación; pues se corre el riesgo de pasarse en el punto final. La solución no debe contener nitratos, oxidantes, plomo, cobre, cadmio, hierro, manganeso, níquel y cobalto.

Se ha recomendado, también, como indicador para esta titulación la p-etoxicrisoidina, solución al 0,2 % en ácido sulfúrico 1 + 1). Se han obtenido excelentes resultados mediante la titulación potenciométrica (capítulo VI) en presencia de un exceso de sulfato de amonio.

Técnica. Preparación de ferrocianuro de potasio 0,05 M. — Se pesan 21,12 g de ferrocianuro de potasio p. a. $K_4[Fe(CN)_6]$. .3 H_2O y 0,3 g de ferricianuro de potasio p. a., se disuelven en agua hervida o en agua de conductividad, (secc. *II, 10* C) y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1 litro.

1 ml de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 *M* $\cong$ 0,004904 g Zn

Valoración de la solución de ferrocianuro de potasio. — Se prepara una solución de cinc 0,1 *M* pesando 1,6345 g de cinc p. a. ó 2,0345 g de óxido de cinc p. a., calcinado, disolviéndolo en ácido sulfúrico diluído y llevando a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Si no se han empleado los pesos indicados, la concentración se puede calcular a partir de la pesada efectuada.

Se pipetea 25 ml de la solución de cinc y se pasa a un frasco cónico de 250 - 350 ml, se agregan 50 ml de agua, 25 ml de ácido sulfúrico 7 *N*, 10 g de sulfato de amonio y varias gotas de solución de difenilbencidina (secc. *III, 63*)*. Se titula lenta-

* Si se usa difenilamina, se agrega 3 gotas del indicador; empleando más indicador los resultados son bajos. La cantidad parece no ser de importancia (hasta 10 gotas) para la difenilbencidina.

mente la solución fría, agitándola fuertemente hasta que el color vire de azul violeta a verde pálido permanente. Se repite la titulación con otras dos porciones de 25 ml de la solución de cinc.

Se calcula el volumen de la solución de ferrocianuro de potasio equivalente a 0,01 g de cinc y se compara con el valor deducido del peso del ferrocianuro de potasio p. a.

Como práctica ulterior de esta titulación puede determinarse el tanto por ciento de cinc en sulfato de cinc cristalizado, de preferencia de calidad p. a. o de cinc, en el óxido de cinc comercial. La titulación debe efectuarse en las mismas condiciones en que se efectuó la valoración.

III, 146. Determinación de fósforo. — *Consideraciones generales.* El fósforo debe estar como ortofosfato; se precipita como fosfomolibdato de amonio $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3 . 2\,HNO_3 . H_2O$, a 20 - 45° C, con un gran exceso de solución de molibdato de amonio en presencia de ácido nítrico; el precipitado se transforma en $(NH_4)_3\,PO_4 . 12\,MoO_3$ o $(NH_4)_3\,[P\,Mo_{12}O_{40}]$, cuando se lava convenientemente con solución diluída de nitrato de potasio, puede determinarse el fósforo en el precipitado lavado, por uno de los tres métodos siguientes:

A. Titulando con solución valorada de hidróxido de sodio, empleando fenolftaleína como indicador. Se produce la siguiente reacción:

$$(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3 + 23\,NaOH = 11\,Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + Na(NH_4)HPO_4 + 11\,H_2O$$

$$1\text{ ml de }NaOH\ N \cong 0{,}001\,349\text{ g de P} \cong 0{,}003\,088\text{ g de }P_2O_5$$

B. Se disuelve el precipitado en solución diluída de amoníaco, se agrega ácido sulfúrico y la solución resultante se pasa por el reductor de Jones (así el molibdeno se reduce a trivalente) y se recibe en un exceso de solución de alumbre férrico. La sal ferrosa se titula con permanganato de potasio 0,1 *N*.

$$(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3 + 39\,H_2SO_4 + 18\,Zn(Hg) = 6\,Mo_2(SO_4)_3 + 3\,NH_4HSO_4 + H_3PO_4 + 18\,ZnSO_4 + 36\,H_2O$$

$$5\,Mo_2(SO_4)_3 + 6\,KMnO_4 + 16\,H_2O = 10\,H_2MoO_4 + 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 6\,H_2SO_4$$

$$1\text{ ml de }KMnO_4\ N \cong 0{,}000\,860\,5\text{ g de P}$$

pues $P \cong 12\,MoO_3$, que es equivalente a 18 átomos ó 36 equivalentes de oxígeno *.

C. El precipitado ya lavado se disuelve en solución diluída

* A cada P le corresponde 12 MoO_3; después de la reducción, al titular el Mo^{+++}, se tiene

$$Mo^{+++} + 4\,H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{--} + 8\,H^+ + 3\,\varepsilon$$

como intervienen 12 Mo^{+++}, por cada P, el equivalente gramo, es el átomo gramo dividido por $3 \times 12 = 36$. *(N. del T.)*

de amoníaco y el molibdeno se precipita como *oxinato de molibdilo*, $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, que puede pesarse, después de secado a 130 - 140° C, o titularse con solución valorada de bromato de potasio (secc. *III, 137*). El arsénico precipitado con el fosfomolibdato de amonio no afecta los resultados; lo que constituye una ventaja de esta técnica sobre la *A* y, también, de la técnica en la que pesa fósforo como pirofosfato de magnesio (secc. *IV, 65*).

Técnica. El reactivo molibdato se prepara como sigue. Se disuelve 100 g de anhídrido molíbdico p. a. ó 118 g de ácido molíbdico p. a. (aproximadamente 85 % de MoO_3) en una mezcla de 400 ml de agua y 80 ml de solución concentrada de amoníaco; se filtra, si fuera necesario. Se agrega lentamente, la solución de molibdato así obtenida, con agitación continua, a una solución que contenga 400 ml de ácido nítrico concentrado y 600 ml de agua; el extremo del tubo que lleva la solución de molibdato debe estar sumergido en la solución del ácido nítrico diluído. Se mantiene la solución en un lugar templado durante varios días o hasta que una porción calentada a 40 - 45° C no produzca precipitado amarillo. La solución se decanta para separar cualquier sedimento y se conserva en frascos con tapa esmerilada.

Como práctica de esta valoración puede determinarse el tanto por ciento de fósforo en el fosfato disódico anhidro, Na_2HPO_4, de preferencia, la calidad p. a.; debe secarse durante 1 hora a 120° C y enfriar, en un desecador, antes de usarlo. Se pesa, al 0,1 mg, 0,2 - 0,25 g de fosfato disódico anhidro, se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se homogeneiza. Se pasa 25 ml de la solución a un frasco cónico de 250 - 350 ml, se diluye a 100 ml y se agrega 12 g de nitrato de amonio puro y se agita hasta disolverlo. Se agrega, lentamente, agitando, 75 ml del reactivo molibdato, previamente calentado a 40 - 45° C empleando un embudo con llave o con vástago estirado (estrechado). **No debe calentarse a más de 45° C**, para evitar la contaminación del precipitado con anhídrido molíbdico. Se tapa el frasco con un tapón de goma, se agita fuertemente, durante 10 minutos, y se deja en reposo durante 30 minutos. Se filtra el precipitado por papel de filtro cuantitativo. Se lava el frasco y precipitado con solución de nitrato de potasio al 1 por ciento, hasta que 10 ml de lavado no decolore a aproximadamente, 1 ml de agua que contenga 1 gota de hidróxido de sodio 0,1 *N* y otra de fenolftaleína; se requiere lavar con unos 100 ml de solución de nitrato potasio. Se coloca en el frasco original el papel de filtro junto con el precipitado. Se continúa la determinación mediante uno de los métodos siguientes.

A. Se trata el precipitado $(NH_4)_3 PO_4 . 12 MoO_3$ con un volumen conocido, en ligero exceso (por ejemplo: 50 ml) de hidróxido de sodio 0,1 *N*, libre de carbonato. Se tapa el frasco y se agita; si no se disuelve todo el precipitado debe agregarse nuevamente un volumen conocido de solución valorada de álcali. Se diluye a unos 150 ml, se agrega 5 gotas de fenolftaleína como indicador y se titula con ácido clorhídrico 0,1 *N*, hasta que el color rosado haya desaparecido totalmente. Se termina la titulación agregando álcali valorado hasta la reaparición del color rosado.

Se calcula el volumen de álcali valorado que ha reaccionado con el precipitado y con este valor, el tanto por ciento de fósforo en la muestra.

B. Se disuelve el precipitado en solución de amoníaco 3 *N* y se agrega ácido sulfúrico hasta que la concentración de ácido sea de aproximadamente 2 *N*. Se pasa la solución por el reductor de Jones (secc. *III, 51 B*) y se recibe en 50 ml de solución de alumbre férrico p.a. (100 g de cristales de alumbre férrico p. a., 25 ml de ácido sulfúrico concentrado y 25 ml de ácido fosfórico siruposo, por litro). Se lava con unos 200 ml de agua y se titula la sal ferrosa con permanganato de potasio 0,1 *N*. Se efectúa un blanco con el ácido, agua y solución de alumbre férrico.

C. Se disuelve el precipitado lavado de $(NH_4)_3 PO_4 . 12 MoO_3$ en solución de amoníaco 6 *N* (unos 20 ml), se agrega 5 g de acetato de amonio, se diluye a unos 200 ml, se agregan, entonces, solución de oxina al 5 por ciento en acetona, en ligero exceso, y 20 - 30 ml de ácido acético glacial. Se calienta a ebullición, se agita durante 3 minutos, se filtra por crisol filtrante de placa porosa de vidrio o de porcelana y se lava el precipitado con agua caliente. El precipitado se seca, a constancia de peso, a 130 - 140° C. El contenido de fósforo se calcula con

$$P = 0{,}006\,202 \times \text{Peso de } MoO_2(C_9H_6ON)_2$$

También puede titularse el oxinato de molibdilo con bromato de potasio 0,1 *N*, siguiendo los detalles experimentales de la secc. *III, 137*.

Se calcula el tanto por ciento de fósforo en la muestra empleada.

III, 147. Determinación de la dureza temporaria y permanente de un agua. — *Consideraciones generales*. Las aguas son "blandas" o "duras" según sea su comportamiento con el jabón. Se dice que un agua es "blanda" si da espuma con una cantidad pequeña de solución de jabón, y "dura" si la espuma se obtiene sólo después de un agregado mayor. La dureza se debe casi

totalmente a la presencia de iones calcio y magnesio; estos iones se combinan con los aniones del jabón (sales de sodio o potasio de los ácidos oleico, palmítico o esteárico) dando compuestos insolubles de calcio y de magnesio. Las sales presentes en un agua dura son los bicarbonatos, cloruros y sulfatos de calcio y de magnesio.

Al hervir agua dura se descomponen los bicarbonatos y precipitan los carbonatos neutros.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

La dureza debida a la presencia de bicarbonatos alcalinotérreos desaparece, en su mayor parte, por ebullición (una cantidad pequeña del carbonato resultante queda disuelta en el agua); a esta dureza se denomina *dureza temporaria.* La dureza residual, debida a cloruros y sulfatos alcalino térreos y a la pequeña cantidad de sus carbonatos que quedan en solución no se puede eliminar por ebullición y se la denomina *dureza permanente.* La suma de las durezas temporaria y permanente es la *dureza total.*

El método más exacto para determinar la dureza total consiste en determinar calcio y magnesio, por ejemplo, por gravimetría y expresar el resultado obtenido en carbonato de calcio *. Pero corrientemente se usan otros dos métodos, el de Clark y el de titulación, que no dan resultados iguales. El método de Clark es el más antiguo; no se obtienen resultados exactos si hay presente una cantidad grande de sales de magnesio; pero esto ocurre pocas veces en la práctica. Sin embargo, tiene la ventaja de dar una medida del consumo de jabón por el agua. El método de titulación da resultados mejores, porque las sales de magnesio son cuantitativamente precipitadas.

La dureza se expresa ** en partes de $CaCO_3$ por 100000 partes de agua, si una solución contiene *n* partes de $CaCO_3$ en 100000 partes de agua, posee *n grados de dureza.* Esta es la norma empleada en Francia y se la adopta en esta obra. En Alemania, cada grado de dureza indica 1 parte de CaO en 100000 partes de agua. La expresión "grado de dureza inglés" se aplica, a veces a la dureza expresada en granos de $CaCO_3$ por galón de agua (1 galón imperial inglés = 70.000 granos). En los Estados Unidos la dureza se da en granos de $CaCO_3$ por galón U.S., que es, aproximadamente, 5/6 del galón imperial inglés. Entonces: 1 grado francés = 0,56 grado alemán = 0,70 grado inglés = 0,585 grado U.S. Cuando hay sales de magnesio se expresan en cantidades equivalentes de $CaCO_3$ o de CaO.

* Si el calcio se expresa en (Ca^{++}) mg/l y el magnesio en (Mg^{++}) mg/l, la *dureza total* ($CaCO_3$) mg/l es igual a 2,50 × (Ca^{++}) + 4,12 × (Mg^{++}). No se tiene en cuenta el hierro y el aluminio, pues se encuentran en concentraciones muy bajas. *(N. del T.)*

** En Argentina (Obras Sanitarias de la Nación), se da racionalmente la dureza del agua, en carbonato de calcio mg/l. Los demás resultados del análisis químico se expresan, también, en mg/l. *(N. del T.)*

Técnica A. Método de Clark. — Este método debe ser seguido con cuidado y lentamente, en especial, para aguas que contengan sales de magnesio; las condiciones experimentales deben observarse cuidadosamente. Antes de empezar la determinación, es conveniente determinar el residuo por evaporación, del agua, evaporando un volumen conocido de agua y pesando el residuo. Así, se tiene un valor útil, *aproximado*, de la cantidad de agua necesaria para determinar la dureza por el método del jabón. La dureza total de muchas aguas, es aproximadamente la mitad del residuo por evaporación y, así, se puede diluir la muestra, si fuera necesario, para que se halle dentro de los límites mencionados a continuación. Si el residuo por evaporación del agua es 50 granos por galón (es decir, unas 70 partes por 100000), se toma 25 ml de agua para determinar la dureza.

La operación lenta y tediosa de tener que evaporar un volumen conocido de agua se puede salvar efectuando un "tanteo" previo. Se prueba si 50 ml de agua produce espuma permanente con 15 ml de solución valorada de jabón (los detalles se dan a continuación) ; si no se produce espuma, se prueba con 20 ml de solución de jabón y, así, se continúa la operación hasta encontrar el volumen aproximado de solución de jabón requerido para producir una espuma permanente *.

Preparación de solución valorada de cloruro de calcio. — Se pesa, al 0,1 mg, 0,200 g de calcita pura (o carbonato de calcio p. a.) y se disuelve en ácido clorhídrico diluído teniendo cuidado de cubrir el recipiente con un vidrio de reloj, para evitar pérdidas por salpicaduras. Si fuera posible, se emplea una cápsula de platino o una cápsula o un vaso Pyrex. Cuando todo el carbonato de calcio se haya disuelto, se evapora a sequedad, a bañomaría; se agrega una cantidad pequeña de agua destilada y, de nuevo, se evapora a sequedad. Se repite la evaporación varias veces, para asegurar una eliminación total del ácido libre**. Finalmente se disuelve el residuo de cloruro de calcio, en agua destilada, y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1 litro. Se homogeneiza.

50 ml de esta solución corresponden a 10 mg de $CaCO_3$

Preparación de una solución valorada de jabón. — *Método 1.* Se pesa 10 g de jabón blando (Sapo mollis, Farmacopea Británica)*** y se disuelve en 1 litro de una mezcla de volúmenes iguales de alcohol metílico industrial y agua destilada.

---

* También, puede efectuarse una determinación previa empleando un volumen pequeño de agua, por ejemplo, 5 ml y, con el resultado obtenido, si no fuese definitivo, establecer el volumen a tomar. *(N. del T.)*

** La solución puede ser ligeramente ácida a la fenolftaleína; al efectuar la valoración se neutraliza previamente con solución diluída de hidróxido de sodio. *(N. del T.)*

*** Para trabajos de rutina, el jabón de Castilla es satisfactorio.

Método 2. Se pesa 50 mg de ácido oleico, en un vaso de precipitado y se agrega 100 ml de potasa alcohólica, preparada disolviendo 20 g de hidróxido de potasio (en barritas o en lentejas) en 180 ml de alcohol; se agrega más solución de potasa alcohólica, mediante una bureta, hasta que una gota de oleato de coloración roja con fenolftaleína puesta sobre placa de toque blanca; es necesario agregar con la bureta unos 10 ml. Se lleva a 500 ml con alcohol metílico; 56,25 ml de la solución así obtenida, se diluye a 1 litro, con una mezcla de alcohol metílico industrial (2 volúmenes) y agua (1 volumen).

En ambos casos, la solución se deja en reposo en un lugar frío (preferentemente en una heladera) durante 24 horas; se filtra por papel de filtro doble y se valora con la solución valorada de cloruro de calcio, como se describe más adelante. Las soluciones de jabón que se obtienen son algo concentradas y deben ser diluídas a una concentración tal que, se requieran exactamente 14,25 ml para formar una espuma permanente con 50 ml de la solución de cloruro de calcio.

Valoración de la solución de jabón. — Se pasa 50 ml de solución valorada de cloruro de calcio a un frasco con tapa esmerilada de unos 250 ml. Se agrega 1 ml de solución de jabón; se tapa el frasco y se agita fuertemente durante un breve tiempo. Si no se forma espuma permanente, se agrega 1 ml más y se sacude de nuevo. Se continúa la adición de la solución de jabón, agitando después de cada adición, hasta que se produzca una espuma que permanezca durante breve tiempo cuando se deja el frasco en reposo sobre la mesa. La titulación se da por terminada cuando queda espuma sobre la superficie líquida durante 5 minutos, aun cuando el frasco se haga girar media vuelta. Hacia el final de la titulación se disminuye el volumen de las porciones, de solución de jabón que se agregan, cada vez y, finalmente, no debe excederse de 0,2 - 0,3 ml. Se repite la titulación con otros 50 ml de la solución valorada de cloruro de calcio.

Se diluye la solución de jabón con el volumen calculado de la mezcla agua-alcohol metílico de modo que se requiera exactamente 14,25 ml de la solución de jabón para producir la espuma, con 50 ml de la solución valorada de cloruro de calcio.

Determinación de dureza total. — Se toma 50 ml del agua o, si fuera necesario, una cantidad menor * (comúnmente 25 ó 10 ml de la muestra y 25 ó 40 ml, respectivamente, de agua destilada, recién hervida y enfriada) y se pasa a un frasco con tapa esmerilada de 250 ml. Se titula el agua con la solución de jabón, como se describió anteriormente. Las aguas que contienen mu-

* En la titulación debe emplearse menos de 16 ml de solución de jabón. El volumen del agua a tomar se obtiene mediante el residuo por evaporación o por titulación previa.

cho magnesio dan espuma falsa o "aparente" después de la adición de unos pocos ml de solución de jabón que desaparece totalmente dejando el frasco en reposo sobre su costado, durante unos minutos, después de haber agitado fuertemente *. Tales aguas deben diluirse de modo que se requiera no más de 7 ml de solución de jabón para producir una espuma permanente. Se repite la titulación.

La dureza se obtiene mediante la tabla II; si se ha tomado 25 ó 10 ml de la muestra de agua (diluída a 50 ml), se multiplica el resultado, respectivamente, por 2 ó por 5.

Determinación de la dureza permanente. — Se hierve suavemente un volumen conocido de agua (por ejemplo, 100 ml) en un frasco de Erlenmeyer, durante 30 minutos. Se marca, en el frasco, el nivel original del agua y se agrega, de vez en cuando, agua destilada caliente para reponer las pérdidas por evaporación. Al cabo de los 30 minutos, se cubre con un vidrio de reloj y se deja enfriar hasta temperatura ambiente; se lleva al volumen inicial, agregando agua destilada recién hervida y enfriada. Se filtra, por filtro seco, y se determina la dureza, en el filtrado, titulando con solución valorada de jabón.

Determinación de la dureza temporaria. — La diferencia entre la dureza total y la dureza permanente da la dureza temporaria del agua.

Técnica B. Método por titulación acidimétrica. — En una cápsula grande se pone 500 ml de agua o un volumen menor (250 ó 100 ml), si el agua es muy dura; se agrega unas cuantas gotas de heliantina o, preferentemente, heliantina - carmín índigo, como indicador, y se titula con ácido clorhídrico 0,1 *N*. Es conveniente agregar igual cantidad de indicador, a 500 ml de agua destilada y ácido valorado hasta reacción ácida. Puede tomarse este color como testigo para establecer el punto final en la titulación del agua en análisis. Al mismo tiempo, se determina el blanco del indicador. Se resta el volumen de ácido valorado correspondiente al blanco del indicador, del empleado en la valoración; se calcula el peso de carbonato de calcio y se lo expresa en partes por 100000.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

$$1 \text{ ml de } HCl\ 0{,}1\ N \cong 0{,}005\,005 \text{ g de } CaCO_3$$

Nota. Con frecuencia, se considera, que el ácido empleado en la titulación, corresponde a la dureza temporaria **; no obs-

* La acidez, por ejemplo, anhídrido carbónico libre, interfiere en la determinación de la dureza del agua, por lo que se debe neutralizar previamente a la fenolftaleína. *(N. del T.)*

** En realidad se determina la alcalinidad total; si es igual o menor que la dureza total, entonces, corresponde a la *dureza temporaria*.

TABLA II. DUREZA DE AGUA EN $CaCO_3$, PARTES POR 100 000 (CALCULADA PARA LA TITULACIÓN DE 50 ml DE AGUA)

Solución de jabón ml	$CaCo_3$ *partes por* 100 000	*Solución de jabón* ml	$CaCo_3$ *partes por* 100 000	*Solución de jabón* ml	$CaCo_3$ *partes por* 100 000	*Solución de jabón* ml	$CaCo_3$ *partes por* 100 000
—	—	4,0	4,57	8,0	10,30	12,0	16,43
—	—	4,1	4,71	8,1	10,45	12,1	16,39
—	—	4,2	4,86	8,2	10,60	12,2	16,75
—	—	4,3	5,00	8,3	10,75	12,3	16,90
—	—	4,4	5,14	8,4	10,90	12,4	17,06
—	—	4,5	5,29	8,5	11,05	12,5	17,22
—	—	4,6	5,43	8,6	11,20	12,6	17,38
0,7	0,00	4,7	5,57	8,7	11,35	12,7	17,54
0,8	0,16	4,8	5,71	8,8	11,50	12,8	17,70
0,9	0,32	4,9	5,86	8,9	11,65	12,9	17,86
1,0	0,48	5,0	6,00	9,0	11,80	13,0	18,02
1,1	0,63	5,1	6,14	9,1	11,95	13,1	18,17
1,2	0,79	5,2	6,29	9,2	12,11	13,3	18,33
1,3	0,95	5,3	6,43	9,3	12,26	13,4	18,49
1,4	1,11	5,4	6,57	9,4	12,41	13,5	18,65
1,5	1,27	5,5	6,71	9,5	12,56	13,6	18,81
1,6	1,43	5,6	6,86	9,6	12,71	13,7	18,97
1,7	1,56	5,7	7,00	9,7	12,86	13,8	19,13
1,8	1,69	5,8	7,14	9,8	13,01	13,9	19,29
1,9	1,82	5,9	7,29	9,9	13,16	14,0	19,44
2,0	1,95	6,0	7,43	10,0	13,31	14,1	19,60
2,1	2,08	6,1	7,57	10,1	13,46	14,2	19,76
2,2	2,21	6,2	7,71	10,2	13,61	14,3	19,92
2,3	2,34	6,3	7,86	10,3	13,76	14,4	20,08
2,4	2,47	6,4	8,00	10,4	13,91	14,5	20,24
2,5	2,60	6,5	8,14	10,5	14,06	14,6	20,40
2,6	2,73	6,6	8,29	10,6	14,21	14,7	20,56
2,7	2,86	6,7	8,43	10,7	14,37	14,8	20,71
2,8	2,99	6,8	8,57	10,8	14,52	14,9	20,87
2,9	3,12	6,9	8,71	10,9	14,68	15,0	21,03
3,0	3,25	7,0	8,86	11,0	14,84	15,1	21,19
3,1	3,38	7,1	9,00	11,1	15,00	13,2	21,35
3,2	3,51	7,2	9,14	11,2	15,16	15,2	21,51
3,3	3,64	7,3	9,29	11,3	15,32	15,3	21,68
3,4	3,77	7,4	9,43	11,4	15,48	15,4	21,85
3,5	3,90	7,5	9,57	11,5	15,63	15,5	22,02
3,6	4,03	7,6	9,71	11,6	15,79	15,6	22,18
3,7	4,16	7,7	9,86	11,7	15,95	15,7	22,35
3,8	4,29	7,8	10,00	11,8	16,11	15,8	22,52
3,9	4,43	7,9	10,15	11,9	16,27	15,9	22,69
—	—	—	—	—	—	16,0	22,86

tante, se valora, además, una cantidad pequeña de carbonato de calcio que quedaría en solución después de descomponer los bicarbonatos a ebullición; por esto, es preferible denominar *alcalinidad* al valor así obtenido. Para tener en cuenta el carbonato de calcio que quedaría en solución, puede efectuarse una corrección

empírica, restando 0,4 ml para ácido 0,1 *N*, correspondiendo entonces esta diferencia a la *dureza temporaria.**

Determinación de dureza permanente. — Se mide 250 ml de agua y se pasa a un frasco cónico, de preferencia, Pyrex y se hierve durante 30 minutos. Se agrega un volumen conocido, en exceso, por ejemplo 50 ml, de carbonato de sodio 0,1 *N* y se evapora a sequedad, a bañomaría. Se toma el residuo con una cantidad pequeña de agua destilada, hervida; se filtra por papel de filtro seco, cuantitativo, y se lava el residuo cuatro veces con agua caliente. Se deja enfriar el filtrado y se lleva a volumen, con agua destilada hervida y fría, en un matraz aforado de 250 ml. Se titula 50 ó 100 ml con ácido clorhídrico 0,1 *N* empleando heliantina o, más bien, heliantina - carmín índigo, como indicador.

Se calcula el carbonato de sodio 0,1 *N* residual y, con este valor, el volumen consumido de carbonato de sodio 0,1 *N*, para precipitar las sales alcalino - térreas de los ácidos fuertes.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + 2\ NaCl$$

$$1\ ml\ de\ Na_2CO_3\ 0{,}1\ N \cong 0{,}005\ 005\ g\ de\ CaCO_3$$

Se calcula la dureza permanente del agua ($CaCO_3$ en partes por 100000).

III, 148. Determinación de la dureza del agua (por el método del "didiette" o "Trilon B"). — *Consideraciones generales.* La determinación de la dureza total de un agua con solución valorada de jabón, como se ha descripto en las secciones precedentes, puede estar expuesta, aun en las mejores condiciones, a sufrir un error apreciable, debido a lo inseguro del punto final. El empleo de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético (versenato diácido disódico)** propuesto por G. Schwarzenbach (1946) ha permitido que la determinación sea fácil y exacta. El reactivo forma iones complejos, solubles, con los iones calcio y magnesio.

El ácido etilendiamintetraacético se comporta, en realidad, como un ácido dibásico fuerte y se lo representa (G. Schwarzenbach, 1947) con una estructura betaínica:

$$\begin{matrix} HO.CO-CH_2 \\ ^-O.CO-CH_2 \end{matrix} \rangle \overset{+}{N}H - CH_2 - CH_2 - \overset{+}{N}H \langle \begin{matrix} CH_2-CO.O^- \\ CH_2-CO.OH \end{matrix} \equiv H_4Ve$$

* Mediante la titulación acidimétrica se titula la alcalinidad del agua que puede no ser debida únicamente a bicarbonato de calcio y/o magnesio, pues también pueden haber otras sales como el bicarbonato de sodio que igualmente se determinarían. *(N. del T.)*

** El autor sugiere el uso de la abreviación "didiette" formada de las dos primeras letras de las cuatro palabras del nombre químico en inglés: *di*sodium *di*hidrogen *et*hylendiamine *te*traacetate. El nombre comercial del dihidrato es "Trilon B".

El ion versenato diácido reacciona con los iones calcio y magnesio para formar los iones complejos:

$$Ca^{++} + (H_2Ve)^{--} \rightarrow [Ca\,Ve]^{--} + 2\,H^{+}$$

La muestra de agua se lleva a *p*H 10 empleando solución reguladora cloruro de amonio - hidróxido de amonio y agregando unas gotas de una solución alcohólica de negro de eriocromo-T, como indicador. El indicador forma un compuesto débilmente disociado, rojo vino con los iones magnesio. Durante la titulación con solución valorada de versenato diácido disódico, primero se eliminan de la solución los iones calcio, después, los iones magnesio y, en el punto final, el magnesio, del complejo rojo vino, magnesio - negro de eriocromo-T produciendo un cambio de color nítido de rojo vino a azul.

A la solución de versenato diácido disódico, se le agrega una cantidad pequeña de solución de cloruro de magnesio, antes de valorarla, para asegurar una concentración conveniente de magnesio en la solución a titular, para formar el ion complejo coloreado magnesio - indicador.

Técnica. Se preparan las soluciones siguientes:

Solución valorada de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético (*versenato diácido disódico*). Se disuelve 4 g de la droga sólida en 1 litro de agua destilada y se agrega 5 ml de solución de cloruro de magnesio 0,1 *M*.

Solución indicador. Se disuelve en 100 ml de alcohol metílico, 5 g del indicador en polvo constituído por 1 parte de negro eriocromo-T * y 9 partes de clorhidrato de hidroxilamina.

Solución reguladora. Se agrega 57 ml de solución concentrada de amoníaco (d = 0,88) a 6,75 g de cloruro de amonio *p. a.*, se agita hasta disolución y se diluye a 100 ml.

Solución valorada de cloruro de calcio. Se disuelve 1,000 g de carbonato de calcio p. a. en una cantidad pequeña de ácido clorhídrico diluído, se enfría y se diluye a 1 litro en un matraz aforado.

Se pasa 50 ml (u otro volumen apropiado) de la muestra de agua a un frasco cónico Pyrex o una cápsula de porcelana para evaporación, se agregan 1 ml de la solución reguladora y 0,2 ml del indicador. Se titula con la solución de versenato diácido disódico agitando continuamente. Cerca del punto final aparece una coloración azul pálida; se toma como punto final cuando todo el matiz rojizo ha desaparecido y la solución tiene color azul nítido.

---

* El equivalente, en Inglaterra, del negro de eriocromo-T (erio-chrome black-T) es "chrome black" WDFA, de la Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division.

Se valora la solución de versenato diácido disódico con 25 ó con 50 ml de la solución valorada de cloruro de calcio (1 ml ≅ 0,001 g de $CaCo_3$) siguiendo el procedimiento ya dado. Se calcula la dureza de la muestra de agua (secc. *III, 147*).

III, 149. Determinación de sodio. — Se precipita sodio como $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 . 6\,H_2O$ o como $NaMg(UO_2)_3\,(C_2H_3O_2)_9 . . 6{,}5\,H_2O$ (secc. *IV, 47 B y C*) y se determina el uranio (secc. *III, 91*).

III, 150. Determinación de potasio. — Se precipita potasio como $K_2Na\,[Co(NO_2)_6]$ (secc. *IV, 48 C*) y se determina nitrito en el precipitado con sulfato cérico (secc. *III, 78*).

III, 151. Determinación de cadmio. — Se precipita cadmio como el complejo de β-naftoquinolina $[(C_{13}H_9N)_2\,H_2]\,Cd\,I_4$ (secc. *IV, 18 B*). El precipitado se trata con 20 ml, aproximadamente, de hidróxido de amonio o de sodio 2 *N* y a la solución obtenida se le agregan sucesivamente, 60 ml de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico 2 *N*, 5 ml de solución de cianuro de potasio al 10 por ciento (1) y 2 ml de solución de almidón. La solución se titula con yodato de potasio 0,025 *M* (secc. *III, 123*) hasta decoloración total.

1 ml de KIO_3 0,025 *M* ≅ 0,001 405 g de Cd

Nota. 1. El método del cianuro, de Lang, tiene la ventaja de no requerir una acidez tan alta como en la modificación de Andrews, de las titulaciones con yodato de potasio. El cianuro de yodo no da coloración con el almidón.

III, 152. Determinación de hierro férrico con solución valorada de perclorato mercurioso *. — *Consideraciones generales.* El perclorato mercurioso reduce el ion complejo de tiocianato férrico a ferroso; en esta reacción se basa este método para la titulación directa de hierro férrico (secc. *III, 86*). Debe agregarse un gran exceso de tiocianato a la solución de la sal férrica; la cantidad requerida depende del volumen y de la concentración del ácido. Para volúmenes de 100 - 200 ml es suficiente, 4 - 6 g de tiocianato de amonio o de potasio, siempre que la solución no contenga más de 5 ml de ácido sulfúrico o nítrico concentrados ó 2 - 3 ml de ácido clorhídrico concentrado. Con concentraciones mayores de ácidos se obtienen resultados altos y erráticos; en tales casos, las soluciones se deben neutralizar parcialmente. Como regla general, es conveniente operar con solucio-

* W. Pugh, 1945.

nes débilmente ácidas. La concentración alta de tiocianato evita la precipitación de las sales mercuriosas insolubles. La desaparición del color rojo, en el punto final de la titulación, es suficientemente nítida.

La titulación no corresponde exactamente a la reducción del ion férrico por el ion mercurioso; en solución neutra o débilmente ácida, la cantidad necesaria de perclorato es aproximadamente 1 por ciento más alta que la calculada por el título de la solución de perclorato mercurioso obtenido por valoración con cloruro de sodio (secc. *III, 26 B*). Por esto, la solución de perclorato mercurioso, debe valorarse con una solución férrica de concentración conocida que contenga una cantidad conocida de ácido. El método se puede aplicar en el análisis de aceros y minerales de hierro, piritas, bauxita, etc. La presencia de ácidos fosfórico y acético y de sus sales motivan puntos finales poco nítidos y resultados altos.

Las sales ferrosas no tienen ninguna acción sobre el reactivo, y por consiguiente, pueden determinarse sales ferrosas y férricas en una mezcla de ambas. Se determina primero, en una porción alícuota, el contenido de hierro férrico por el método anterior, en presencia de una cantidad pequeña de ácido sulfúrico (las sales ferrosas son poco estables en solución de ácido clorhídrico); el contenido de hierro ferroso se determina en otra porción alícuota, hirviendo con agua de bromo, para oxidar a hierro férrico y, entonces, se titula el hierro total obteniéndose el ferroso por diferencia.

Técnica. Se prepara una solución de perclorato mercurioso aproximadamente 0,1 *N* como en secc. *III, 26*; si el óxido mercúrico rojo, comercial, no reacciona fácilmente con el ácido perclórico y el mercurio, debe prepararse el óxido mercúrico por precipitación, a partir de una solución de cloruro mercúrico. Se prepara, también, una solución de sulfato férrico amónico 0,05 *M* disolviendo 12,055 g de alumbre férrico p.a. (peso molecular = 964,42) en agua y diluyendo hasta 250 ml, en un matraz aforado; se verifica la concentración del hierro férrico titulando con dicromato de potasio 0,1 *N* (secc. *III, 67-68*) o con sulfato cérico 0,1 *N* (secc. *III, 77*).

Se valora la solución de perclorato mercurioso como sigue: Se agrega a 25 ml de solución férrica 0,05 *M*, 6 g de tiocianato de potasio p. a.; se diluye a 150 ml, se agrega 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y se titula con la solución de perclorato mercurioso, hasta que el color rojo desaparezca. Se agita fuerte la solución durante la titulación; se reconoce la proximidad del punto final por el virage de rojo oscuro a anaranjado pálido. Desde ese momento, el reactivo se agrega gota a gota y se deja

pasar un minuto, más o menos, entre dos adiciones sucesivas; es conveniente terminar la titulación a 60 - 70° C.

Como práctica de esta técnica se determina el contenido de hierro en un mineral de hierro *. Se disuelve una cantidad conveniente de mineral de hierro, en ácido clorhídrico concentrado. Se oxida el hierro ferroso o férrico agregando un exceso de agua de bromo e hirviendo para eliminar el exceso de bromo; se diluye a 150 ml, se ajusta la concentración del ácido clorhídrico, agregando solución de amoníaco de modo que la acidez no exceda al equivalente de 1 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agrega 6 g de tiocianato de potasio y se titula con solución de perclorato mercurioso, como se describió antes; se termina la titulación a 60 - 70° C.

III, 153. Determinación de circonio como selenito neutro, $Zr(SeO_3)_2$ *. — *Consideraciones generales.* El circonio se puede precipitar en soluciones muy débilmente ácidas mediante ácido selenioso, como selenito básico de composición algo variable, por digestión del precipitado a 80 - 100°C; entre 5 y 20 horas, pasa a selenito de circonio, neutro, bien cristalizado, $Zr(SeO_3)_2$; se filtra, se disuelve y se determina selenio como en secc. *III, 62, Método B.*

Técnica. La solución de la sal de circonio no debe contener una acidez mayor que 0,6 *N*, en ácidos sulfúrico o clorhídrico (0,3 *N* para cantidades pequeñas, < 10 mg) ó 0,35 *N* en ácido nítrico; en presencia de iones sulfato, en concentración alta, la precipitación no es cuantitativa; aunque en ácido clorhídrico 0,6 *N* y con un volumen de 400 ml, puede haber 0,5 g de sulfato de sodio.

Se trata la solución de sal de circonio (200 - 300 ml; 5 - 50 mg de Zr) con 1 - 2 g de ácido selenioso puro, en solución al 10 por ciento; se calienta a ebullición y se deja en la plancha caliente entre 5 y 20 horas, hasta que el precipitado grumoso de selenito básico pase a selenito neutro, bien cristalizado (1). Se filtra el precipitado por papel de filtro cuantitativo, lavando varias veces por decantación con ácido clorhídrico 0,5 *N*, caliente y, finalmente, con agua fría hasta la eliminación del ácido selenioso (2). Se pasa cuantitativamente el precipitado al recipiente original, mediante una cantidad pequeña de agua fría, después se agregan 6 ml de ácido sulfúrico (1 + 1) y 5 - 10 ml de solución de fluoruro de sodio al 3 por ciento; se calienta suavemente hasta disolución total del precipitado. Se pasa la solución a un

---

* Es apropiada la muestra "Iron Ore, Nº 17" de Ridsdale (una de las Analysed Samples for Students) o la "Iron Ore «A»" del Bureau of Analysed Samples (un British Chemical Standard).

** A. Claassen, 1939.

frasco cónico de 750 ml, empleando una cantidad pequeña de ácido sulfúrico diluído que contenga unas gotas de solución de fluoruro de sodio, para lavar el recipiente original (3). Después que se ha enfriado, se diluye a 200 - 250 ml, se agregan 10 - 15 ml de solución de almidón, al 2 por ciento, dos porciones de 0,2 g de bicarbonato de sodio p. a., para desplazar el aire, y 20 - 40 ml de solución de yoduro de potasio al 10 por ciento (preparada con yoduro de potasio libre de yodato). Después de 2 minutos de reposo, se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0,1 *N*.

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3\ N \cong 0{,}011\,40 \text{ g de Zr}$$

Notas. 1. El tiempo de calentamiento depende de factores tales como la temperatura de la solución y la presencia o no de ácido sulfúrico. La transformación se acelera por el ácido sulfúrico.

2. Lo que se comprueba acidificando una porción del filtrado con ácido sulfúrico; no debe dar yodo libre con yoduro de potasio-almidón al cabo de un minuto.

3. Para evitar el ataque del frasco por el ácido fluorhídrico diluído, se agrega unos ml de solución concentrada de ácido bórico; no es necesario comúnmente.

III, 154. Determinación de sílice *. — *Consideraciones generales.* La muestra, que no debe contener fosfato ni arseniato, se disgrega con hidróxido de sodio, se extrae con agua y, el extracto acuoso, se vierte en un exceso de ácido clorhídrico. En esta forma toda la sílice pasa a solución como H_4SiO_4:

$$Na_4SiO_4 + 4\ HCl = H_4Si\ O_4 + 4\ NaCl$$

La solución se trata con un moderado exceso de solución de molibdato de amonio y con cantidad suficiente de ácido clorhídrico como para tener un *p*H final de 1,5 aproximadamente, con lo cual, se forma rápidamente ácido sílico-molíbdico:

$$H_4SiO_4 + 12(NH_4)_2\ MoO_4 + 24\ HCl =$$
$$= H_4[SiO_4.12\ MoO_3] + 24\ NH_4Cl + 12\ H_2O$$

La solución se acidifica fuertemente con ácido clorhídrico y se agrega solución de clorhidrato de quinolina; se precipita silicomolibdato de quinolina escasamente soluble:

$$4\ C_9H_7N.HCl + H_4\ [SiO_4.12\ MoO_3] =$$
$$= (C_9H_7N)_4.H_4\ [SiO_4.12\ MoO_3] + 4\ HCl$$

El precipitado se filtra, se lava y se disuelve en un volumen conocido, en exceso, de solución de hidróxido de sodio *N*; el exce-

* H. N. Wilson, 1949.

so de hidróxido de sodio residual se determina titulando con ácido clorhídrico 0,5 *N*:

$$(C_9H_7N)_4H_4\,[SiO_4 . 12\,MoO_3] + 24\,NaOH =$$
$$= 4\,C_9H_7N + SiO_2 + 12\,Na_2MoO_4 + 2\,H_2O$$

De la ecuación anterior, resulta evidente que el equivalente gramo de la sílice, SiO_2, es un veinticuatroavo del mol: 60,06/24 = 2,5025 g.

Técnica. Se preparan las soluciones siguientes:

Solución de quinolina al 2 por ciento. Se agrega, mientras se agita, 20 ml de quinolina pura a unos 800 ml de agua caliente, acidificada con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se deja enfriar y se diluye a 1 litro con agua destilada.

Solución de molibdato de amonio al 10 por ciento. Se disuelve 50 g de molibdato de amonio p. a. en 500 ml de agua, se deja en reposo durante 24 horas y se filtra. Esta solución puede disolver sílice del frasco de vidrio y, por esto, debe usarse dentro de la semana de preparada *.

Solución de indicador azul de timol. Se disuelve 0,4 g de azul de timol en 200 ml de alcohol puro, se agrega 8,6 ml de hidróxido de sodio 0,1 *N* y se diluye a 1 litro con agua.

Solución de indicador rojo de cresol-azul de timol. Se macera 0,1 g de rojo de cresol con 5,3 ml de hidróxido de sodio 0,1 *N* hasta disolverlo y se diluye a 100 ml con agua. Se disuelve 0,1 g de azul de timol en 20 ml de alcohol puro, se agrega 2,1 ml de hidróxido de sodio 0,1 *N* y se diluye a 100 ml con agua. Se mezclan las dos soluciones.

Se pesa 7 g de hidróxido de sodio p. a., se pasa a un crisol de níquel (5 cm de diámetro) y se funde, con mechero de Bunsen, hasta eliminación del agua y obtención de una fusión tranquila; se deja enfriar. Se pasa 0,5000 g de la muestra finamente pulverizada (1), después de calcinada, si fuera necesario (2), al crisol de níquel y se funde suavemente, con llama media de Bunsen, durante 3 minutos, alcanzando al final una temperatura rojo sombra (3). Se deja enfriar el crisol hasta 40 - 50° C y se lo coloca dentro de un vaso de precipitados de forma alta y se cubre con vidrio de reloj. Se levanta muy poco el vidrio de reloj, se llena el crisol mediante una piseta, con *agua a ebullición*, e inmediatamente se vuelve a colocar el vidrio de reloj en su posición. El crisol debe estar a una temperatura tal que el calor de disolución mantenga el agua a ebullición hasta disolución de la muestra, pero no tan caliente como para que la solución llegue

* Es conveniente conservar esta solución en frascos de parafina dura o de polietileno (*N. del T.*)

a derramarse. Cuando ha cesado la reacción violenta, se lava el vidrio de reloj y las paredes del vaso. Se saca el crisol con pinzas limpias, y se lo lava cuidadosamente por dentro y por fuera, con agua caliente. No debe quedar producto de fusión sin disolver; pero, como precaución, se lava el crisol con unos cuantos ml de ácido clorhídrico diluído y caliente; no se deben agregar los lavados ácidos al extracto alcalino sino recogerlos en un frasco cónico, con tapón esmerilado, "Pyrex", de 500 ml, marcado a 170 ml.

Se pone 20 ml de ácido clorhídrico concentrado en el frasco cónico y se vierte el extracto alcalino, agitando circularmente durante la adición. Se termina de pasar el extracto alcalino con un chorro de agua caliente, mediante una piseta. Se calienta el frasco cónico sobre plancha, sin llegar a ebullición, hasta que la solución esté límpida. Se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente y se diluye a 170 ml con agua destilada. Se agrega 3 g de hidróxido de sodio en lentejas y se agita circularmente el frasco hasta disolución. Se agregan 8 gotas de indicador azul de timol y ácido clorhídrico concentrado, gota a gota, agitando circularmente, hasta que el indicador vire de azul, pasando por el amarillo, hasta el rojo. La solución se aclara de nuevo, después de unos minutos. Se agregan 8 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 9), 5 ml de ácido acético diluído (1 + 2) y 30 ml de la solución de molibdato de amonio; se mezcla bien, agitando circularmente el contenido del frasco, durante la adición de los reactivos y se continúa la agitación, vigorosamente, durante un minuto más después de haber agregado la solución de molibdato. Se sumerge el frasco en un bañomaría a ebullición para llevar la temperatura del contenido a 80 - 90° C, durante 10 - 12 minutos. Se retira del bañomaría, se agrega 40 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1) e, inmediatamente, se precipita la sílice agregando 65 ml del reactivo quinoleína, mediante una bureta de chorro grueso, agitando fuertemente el contenido del frasco, durante la adición. Se lleva nuavemente, el frasco, al bañomaría caliente, se eleva la temperatura hasta 80 - 90° C, durante unos 5 minutos más y se agita de vez en cuando. Se enfría, rápidamente hasta 15° C o menos y se deja en reposo para que el precipitado sedimente.

Se coloca, dentro de un embudo de 7,5 cm, un cono para filtrar, de porcelana, se prepara una buena capa de pasta de papel (bien comprimida) y se filtra por succión. Se decanta la mayor parte de la solución, se lava dos veces, por decantación, con 25 - 30 ml de agua y se pasa el precipitado al filtro. Se lava a fondo, el precipitado, con seis porciones de 30 ml de agua fría ($<$ 15° C), se succiona bien después de cada lavado.

Se saca el precipitado con la pasta de papel del embudo

(soplando y recogiendo sobre un papel de filtro pequeño, por ejemplo, de 9 cm), y se lo pasa al frasco original. Se vierte 30 ml de solución de hidróxido de sodio N por escurrimiento sobre las paredes del embudo, recogiéndolo en el frasco (se saca, simultáneamente, los vestigios del precipitado que se hayan adherido al vidrio), se lava el embudo con una cantidad pequeña de agua, se tapa el frasco con el tapón y se agita fuertemente hasta que se disuelva totalmente el precipitado amarillo. Se agrega unas gotas del indicador rojo de cresol - azul de timol y se titula, por retorno, con ácido clorhídrico 0,5 N hasta que el indicador, azul al principio, vire, pasando por el rosado, a amarillo. Se calcula el volumen de hidróxido de sodio N que ha reaccionado con el complejo sílico molibdato de quinolina.

Se efectúa una determinación en "blanco" con todos los reactivos; la mayor parte del "blanco", que con frecuencia es del orden de 0,6 ml, se debe al hidróxido de sodio. Se resta el volumen de hidróxido de sodio N del ensayo en "blanco", del volumen que corresponde al hidróxido que ha reaccionado con el complejo sílico molibdato de quinolina y se calcula el contenido de sílice de la muestra (4).

$$1 \text{ ml de NaOH } N \cong 0{,}002\,503 \text{ g de } SiO_2$$

Notas. 1. Los detalles experimentales corresponden a muestras que contengan hasta 12 por ciento de sílice; si el tanto por ciento fuese mayor, el extracto de la fusión se lleva a un volumen conveniente, por ejemplo 250 ml y se toma, para el análisis, una porción alícuota. También se puede disgregar una cantidad más pequeña de muestra. La porción empleada en el análisis no debe contener una cantidad mayor de 60 mg de sílice.

2. Si hay materia orgánica, carbón, polvo de coke, etc., se calcina 0,5000 g de la muestra (pulverizada en un mortero de ágata) a 950-1000°C, en horno de mufla eléctrico, hasta quemar la materia carbonosa; corrientemente 15 minutos son suficientes para esta calcinación. Se deja enfriar.

3. Ciertas muestras de materiales refractarios pueden requerir un calentamiento más prolongado. Si son ricas en sílice ($>$ 20 %) deben tratarse con muchas precauciones en esta etapa; la reacción es violenta y pueden ocurrir pérdidas por salpicaduras.

4. La técnica es aplicable a la determinación de sílice en materiales silíceos comunes, por ejemplo anhidrita, cemento, clinker de cemento, calcáreo, ferrosilicio, arcilla refractaria y ladrillo refractario.

III, 155. Determinación de calcio; método de la urea. — *Consideraciones generales.* La técnica descripta en la secc. *III, 54* produce un precipitado relativamente fino de oxalato de calcio

y requiere un período de digestión de cerca de 1 hora; se forma el precipitado alcalizando con amoníaco (eleva el *p*H) a la solución acidificada que contenga el oxalato de amonio.

En el método de la urea, se agregan a la solución ácido (hasta que el *p*H sea 1,0) oxalato de amonio y urea. Por ebullición de la solución, la urea se hidroliza gradualmente:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = 2\,NH_3 + CO_2$$

el *p*H se eleva y precipita oxalato de calcio, lo que puede requerir 10 - 15 minutos *. Los cristales que se forman en la solución caliente son relativamente grandes y se pueden filtrar en seguida no siendo necesario un período de digestión. La solución debe quedar límpida hasta que comience la ebullición, para hidrolizar la urea.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, 0,15 - 0,20 g de carbonato de calcio, de preferencia de calidad p. a. y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml. Se agrega 20 ml de agua y se cubre el vaso con vidrio de reloj. Se agrega 10 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1) y se calienta, si fuera necesario, hasta disolución. Se diluye a 200 ml y se agrega unas gotas de indicador rojo de metilo; debe haber, en la solución, suficiente ácido como para evitar la precipitación de oxalato de calcio, al agregar la solución de oxalato de amonio. Se agregan 15 ml de solución saturada de oxalato de amonio y 15 g de urea. Se hierve suavemente hasta que el rojo de metilo vire a amarillo (*p*H 5). Se filtra por papel de filtro de velocidad media, o bien, por succión empleando un papel de filtro pequeño, en un crisol de Gooch. Se lava el precipitado con solución fría de oxalato de amonio al 0,1 por ciento. Se termina el lavado con agua fría alcalizada con amoníaco, hasta la eliminación del ion oxalato. Se pasa el papel de filtro con el precipitado (o el crisol de Gooch con el precipitado) al vaso original; se disuelve el precipitado con ácido sulfúrico diluído y se titula de inmediato, con solución de permanganato de potasio 0,1 *N*. Se repite la determinación con otras dos porciones del carbonato de calcio.

Se calcula el tanto por ciento de calcio en la muestra de carbonato de calcio.

Nota. El precipitado puede filtrarse, también en un crisol filtrante de porcelana y pesarlo como $CaCO_3$, después de haberlo secado a 100°C durante 30-45 minutos y calcinado, en horno a mufla eléctrico a 500 ± 25°C a constancia de peso. Si no se dispone de una mufla, se puede efectuar la calcinación en un crisol grande, de níquel, cuya tapa lleva un termómetro graduado hasta 500°C; se coloca una capa de amianto en el fondo para

* Corrientemente se requiere un tiempo mayor. *(N. del T.)*

apoyar el crisol filtrante; el termómetro se mantiene con una abrazadera de modo que el bulbo casi toque la capa de amianto. Se calienta con mechero de Bunsen, regulándolo con pinza a tornillo.

III, 156. Determinación de flúor. — *Consideraciones generales.* El fluoruro o el hidrofluosilicato, pueden titularse con solución valorada de nitrato de torio, empleando como indicador alizarinsulfonato de sodio; en el punto final aparece el color rosado de la laca de torio. No se forma la laca coloreada con el colorante mientras haya en solución una concentración suficiente de iones fluoruro o hidrofluosilicato que se combinan con los iones torio; se produce la laca coloreada después que los iones fluoruro o hidrofluosilicato hayan sido eliminados casi totalmente de la solución, por combinación con los iones torio. Para obtener un punto final nítido, es importante mantener un *p*H entre 2,9 - 3,4; puede usarse la solución reguladora ácido monocloroacético-monocloroacetato de sodio. Se titula con nitrato de torio 0,1 *N* hasta una cantidad de unos 50 mg de flúor, en solución acuosa (Rowley y Churchill, 1937).

Muchos iones interfieren en esta titulación, aunque puede ser aplicada directamente para la determinación de ciertos fluoruros simples, tales como los de litio, sodio y potasio. El método más satisfactorio para eliminar las interferencias es separar el flúor como ácido fluosilícico, por destilación, con ácido perclórico o con ácido sulfúrico. La recuperación cuantitativa del flúor se consigue a temperaturas de 130 - 150° C; generalmente se destila a unos 135°C, cuando se emplea ácido perclórico (que es ventajoso, porque la mayoría de los percloratos son solubles) no debe elevarse la temperatura a más de 135° C, si hay presente materia orgánica, porque se puede producir una acción oxidante violenta; en tales casos, es más conveniente el empleo del ácido sulfúrico. El uso de tapones de goma, en los frascos, resulta peligroso cuando se emplea ácido perclórico, por esto se recomiendan las uniones de vidrio esmerilado.

Se describen a continuación dos técnicas, una por titulación simple, en ausencia de elementos que interfieren y, la otra, efectuando una destilación previa.

Técnica. Se preparan las soluciones siguientes:

Solución de nitrato de torio 0,05 *N*. Se disuelve 6,90 g de nitrato de torio p. a., $Th(NO_3)_4 . 4\,H_2O$, en agua y se diluye a 1 litro, en matraz aforado.

Solución de indicador alizarin sulfonato de sodio. Se disuelve 0,10 g de la droga (de calidad para indicador) en 100 ml de agua.

Solución valorada de fluoruro de sodio. Se disuelve 2,211 g de fluoruro de sodio p. a., previamente secado a 120° C, a constancia de peso, en agua y se lleva a volumen en matraz aforado de 1 litro. Corresponde, 1 ml de esta solución a 1 mg de F.

Solución reguladora ácido monocloroacético - monocloroacetato de sodio. Se disuelven 9,45 de ácido monocloroacético p.a. y 2,00 g de hidróxido de sodio p. a. en 100 ml de agua (*solución reguladora A*). También se puede disolver 9,45 g de ácido monocloroacético p. a. en 100 ml de agua (solución 1 *M*), neutralizar a la fenolftaleína, con solución de hidróxido de sodio, agregar a la solución neutralizada 100 ml de ácido monocloroacético 1 *M* y diluir a 500 ml (*solución reguladora B*).

Se prepara una solución de fluoruro de potasio con 0,6 g de la sal anhidra pesada al 0,1 mg (obtenida deshidratando por calentamiento a 300 - 400° C el dihidrato y enfriando en un desecador); se disuelve en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml. Se toma 25 ml de esta solución, se diluye a 100 ml, se agregan 12 gotas del indicador alizarinsulfonato de sodio y suficiente cantidad de ácido clorhídrico diluído (1 + 200) como para que desaparezca el color rosado. Se agrega, entonces, 1 ml de solución reguladora A y se titula con la solución de nitrato de torio hasta obtener una coloración rosada permanente. En trabajos de precisión debe efectuarse una determinación en blanco. Se valora la solución de nitrato de torio, titulando 25 ml de la solución valorada de fluoruro de sodio según la técnica ya dada.

Se calcula el tanto por ciento de flúor en la muestra de fluoruro de potasio anhidro.

Como práctica de la técnica por destilación, puede determinarse el tanto por ciento de flúor en una roca de fosfato *. Se conecta al cuello principal de un balón de destilación de Claisen de 100 ml, un tapón de goma bihoradado que lleva un termómetro de 200°C, y un tubo de vidrio, llegando ambos, hasta casi el fondo del balón. Se tapa el otro cuello lateral del balón de destilación con un tapón de goma y se conecta un refrigerante a la tubuladora lateral. Se colocan unas cuantas bolitas de vidrio en el balón. Se conecta el tubo de vidrio a un balón de Pyrex cargado con agua destilada y que lleva un tubo de seguridad; este último balón sirve como fuente de vapor.

Se pesa, al 0,1 mg, unos 0,5 g de la roca de fosfato **, se pasa al balón y se agregan 10 ml de ácido perclórico p. a. (60 por ciento) y 5 ml de agua. Se calienta el balón, en baño de

* Rocas que contienen variedades del mineral *apatita*: la *cloro-apatita*, 3 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ y la *fluor-apatita*, 3 $Ca_3(PO_4)$ 2 $CaFe_2$, que es la que contiene flúor. Ambas variedades suelen hallarse juntas. (*N. del T.*)

** La muestra "phosphate rock" Nº 56 B o Nº 120 del Bureau of Standards, que contiene 3 - 4 por ciento de flúor, es apropiada para esta determinación.

aire, hasta que la temperatura del contenido llegue a 100-110°C; se hace pasar, entonces, por el balón, una corriente de vapor y se prosigue la destilación a unos 135° C hasta que el volumen del destilado sea aproximadamente de 150 ml. Se neutraliza el destilado con solución de hidróxido de sodio *N* (empleando, como indicador, fenolftaleína) se lleva a volumen en un matraz aforado de 250 ml y se homogeneiza. Se titulan porciones de 50 ml en la forma siguiente. Se agregan 12 gotas del indicador de alizarin sulfonato de sodio, ácido clorhídrico 0,1 *N* hasta la desaparición del color rosado y 2,5 ml de la solución *reguladora B* y se titula con solución de nitrato de torio 0,05 *N*. En trabajos de precisión se resta el blanco del indicador al volumen empleado de la solución de nitrato de torio.

Se calcula el tanto por ciento de flúor en la muestra de la roca de fosfato.

Nota. El punto final, empleando alizarinsulfonato de sodio es, a veces difícil de establecer; en tales casos, puede ser ventajoso agregar un coloide protector. Los indicadores purpurinsulfonato de sodio y eriocromocianina R son recomendados por Villard y Horton (1950). El autor ha encontrado que, con concentraciones relativamente altas de ion fluoruro, se requiere mucha experiencia para obtener resultados satisfactorios y que es muy conveniente en tales casos, una solución testigo.

BIBLIOGRAFIA

III, 157.

1. HILLEBRAND, W. F. and LUNDELL, G. E. F.: *Applied Inorganic Analyses.* J. Wiley: Chapman and Hall, 1929.

2. SUTTON, F. and MITCHELL, A. D.: *Systematic Handbook of Volumetric Analysis.* Twelfth Edition. J. and A. Churchill, 1935.

3. BÖTTGER, W. and OESPER, R. E.: *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis.* Van Nostrand, 1938.

4. KEANE, C. A. and THORNE, P. C. L.: *Lunge and Keane's Technical Methods of Chemical Analysis.* Second Edition. Volumen I, 1924. Volumen II, 1928. Volumen III, 1931.

5. SCOTT, W. W. and FURMANN, N. H.: *Standard Methods of Chemical Analysis.* Volumen I. *The Elements.* Fifth Edition. Van Nostrand; The Technical Press, 1939.

6. TREADWELL, F. P. and HALL, W. T.: *Analytical Chemistry.* Volumen II. *Quantitative.* Ninth Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1942.

7. SMITH, G. F.: *Cerate Oxidimetry.* G. Frederick Smith Chemical Co., 1942.

8. WILLARD, H. H. and DIEHL, H.: *Advanced Quantitative Analysis*. Van Nostrand, 1943.

9. KOLTHOFF, I. M. and STENGER, V. A.: *Volumetric Analysis*. Second Edition. Volume II. *Titration Methods*, 1947. Volumen III. *Oxidation-Reduction Methods*.

10. FLAGG, J. J.: *Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis*. Interscience, 1948.

11. IRVING, H.: *Volumetric Analysis*. *Annual* Reports on the Progress of Chemistry, 1949, *45*, 330.

12. RODDEN, C. J.: *Inorganic Volumetric Analysis*. Analytical Chemistry, 1949, *21*, 163, 1950, *22*, 97.

13. SMITH, G. F.: *Analytical Applications of Periodic Acid and Iodic Acid and their Salts*. G. Frederick Smith Chemical Co., 1950.

14. HEALD, I. A., COATES, K. B. and EDWARD, J. E.: *New Procedures for the Calcium, Magnesium and Total Hardnesses of Water*. The Industrial Chemist, 1950, *26*, 428.

CAPÍTULO IV

GRAVIMETRÍA

IV, 1. — Consideraciones generales. Antes de comenzar el trabajo experimental, en análisis gravimétrico, debe conocerse la teoría general de la gravimetría, que se ha visto en las secc. *I, 54-77*, como también las técnicas dadas en las secc. *II, 26-39*, lo cual adquiere singular importancia cuando se ha de efectuar una determinación, con acabado conocimiento de la teoría de las distintas reacciones químicas y operaciones analíticas que involucra, y, además, deban ejecutarse correctamente las técnicas experimentales, para alcanzar el arte operatorio que da la práctica de las diversas operaciones del análisis químico.

Se comienza por una serie de determinaciones gravimétricas típicas, sencillas, comunes, que practicadas empleando como muestra sustancias puras, por ejemplo de calidad p. a., por ser de composición conocida, permiten conocer el error que se comete en la determinación. En el Apéndice, secc. *A, 7,* figura una lista de sustancias y de soluciones que pueden emplearse para la práctica de los distintos métodos. En ciertos casos, sin embargo, como en los *Trabajos Prácticos de Química Analítica Cuantitativa,* en las escuelas y facultades se prefiere emplear muestras de composición desconocida. Esta serie de determinaciones típicas deben efectuarse antes de las que figuran en el *Análisis Gravimétrico Sistemático,* en el que no se dan las técnicas con tantos detalles experimentales, pues ya se los da por conocidos.

IV, 2. Libreta de trabajo, anotaciones y cálculos. — Para anotar datos, resultados de mediciones, cálculos y resultados de las determinaciones, conviene usar una libreta de tamaño mediano. En las páginas de la derecha, deben figurar: la determinación a efectuar, la fecha en que se comienza y en que se termina, una descripción de la técnica experimental, conjuntamente con las ecuaciones químicas fundamentales. Los resultados experimentales (pesadas, volúmenes, diluciones, etc.) y los cálculos (sola-

mente indicados), se anotan en las páginas de la izquierda. Finalmente, el resultado de la determinación* debe figurar en forma bien visible, ya sea subrayado o dentro de un recuadro.

No debe efectuarse ninguna anotación en hojas sueltas, pues éstas se pierden con facilidad.

IV, 3. Cálculos en el análisis gravimétrico. Factores químicos. — El peso del componente de un precipitado se calcula directamente mediante la proporción:

$$\frac{M_n A_p}{n M} = \frac{w}{x}$$

$$x = \frac{n M \cdot w}{M_n A_p}$$

donde $M_n A_p$ es el peso molecular del precipitado; M es el peso atómico (o molecular) del elemento (o radical o grupo atómico) buscado; n es el número de átomos (o radicales o grupos atómicos) de M, en la molécula $M_n A_p$; w es el peso del precipitado y x es el peso del componente determinado. Si W es el peso de muestra empleado, el tanto por ciento y, del componente que se determina, está dado por la fórmula:

$$\frac{x}{W} = \frac{y}{100}$$

$$y = \frac{x \cdot 100}{W}$$

Ejemplo. — Calcular el tanto por ciento de hierro sabiendo que se ha pesado 1,0000 g de muestra y, después de una serie de operaciones analíticas apropiadas, se ha obtenido 0,1565 g de óxido férrico.

$$\frac{Fe_2O_3}{2\,Fe} = \frac{0{,}1565}{x}$$

$$\frac{159{,}68}{2 \times 55{,}84} = \frac{0{,}1565}{x}$$

(159,68 = peso molecular del Fe_2O_3 y 55,84 = peso atómico del Fe)

---

* El resultado de la determinación debe darse con las cifras significativas, compatibles con los errores cometidos. Se expresa en la forma siguiente: *Nombre de lo determinado, fórmula, forma en que se da la concentración, resultado.* Por ejemplo, para una determinación de cloruro de sodio en una solución:

Cloruro de sodio (Na Cl) g % ml 0,342

o bien, en la determinación de cloruro en un "agua":

Cloruro (Cl^-) mg/l 52

(N. del T.)

$$x = \frac{111,68}{159,68} \times 0,1565 = 0,6994 \times 0,1565 = 0,1095 \text{ g de Fe.}$$

Ahora bien:

$$\frac{0,1095}{1,0000} = \frac{y}{100}$$

$$y = 10,95 \textit{ por ciento de } \text{Fe}$$

Hierro (Fe)	g % g	10,95

En lugar de efectuar el cálculo mediante proporciones, como en el ejemplo anterior, para cada determinación similar, puede obtenerse el mismo resultado multiplicando el peso del precipitado por un factor adimensional denominado *factor químico o gravimétrico*, que es igual a las partes del componente a determinar, por una parte del precipitado. Por ejemplo, el factor para pasar de Fe_2O_3 a Fe es:

$$\frac{2\,Fe}{Fe_2\,O_3} = \frac{111,68}{159,68} = 0,6994$$

Si en el ejemplo anterior se multiplica 0,1565 por 0,6994, se obtiene 0,1095, igual al resultado hallado mediante la proporción.

Se da en el Apéndice, secc. *A*, *2*, una tabla de factores gravimétricos y sus logaritmos respectivos *.

* En general, cuando ha de calcularse el factor gravimétrico, para pasar de lo pesado a lo que se desea determinar, lo que debe conocerse es la relación estequeométrica entre ambos. A continuación se dan algunos ejemplos:

1) Se pesa lo que se determina:
   a) Se determina un elemento y se lo pesa como tal, por ejemplo, determinación de plata, cobre, cinc, níquel, etc., por electrólisis, y determinación de metales nobles por vía térmica.
   b) Se determina un compuesto y se lo pesa como tal, por ejemplo, determinación de sulfato de bario en una baritina.

Evidentemente en este caso, 1), el factor gravimétrico es uno.

2) Se pesa un compuesto del elemento. El factor gravimétrico es igual al peso atómico del elemento multiplicado por el número de átomos de dicho elemento, que tiene la molécula del compuesto que se pesa, dividido por el peso molecular de dicho compuesto. Así, por ejemplo:
   a) Para pasar de AgCl (P.M. = 143,337) a Ag (P.A. = 107,880), el factor es:

$$\frac{Ag}{Ag\ Cl} = \frac{107,880}{143,880} = 0,7497$$

   b) Para pasar de Fe_2O_3 (P.M. = 159,68) a Fe (P.A. = 55,84), el factor es:

$$\frac{2\ Fe}{Fe_2\ O_3} = \frac{111,68}{159,68} = 0,6994$$

   c) Para pasar de $Mg_2\,P_2\,O_7$ (P.M. = 222,60) a Mg (P.A. = 24,32), el factor es:

$$\frac{2\ Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{48,64}{222,60} = 0,2185$$

3) Se pesa un elemento distinto del que se desea determinar. Por ejemplo, para determinar potasio, se lo puede precipitar como cloroplatinato de potasio,

$$2\ K^+ + [PtCl_6]^{--} \longrightarrow K_2\,[PtCl_6]$$

el cloroplatinato se redisuelve y se precipita platino en ácido clorhídrico diluido, por reducción con magnesio, pesándose finalmente platino

$$[Pt\ Cl_6]^{--} + 2\ Mg \longrightarrow Pt + 2\ Mg^{++} + 6\ Cl^-$$

DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS SIMPLES

IV, 4. Determinación de agua de hidratación en cloruro de bario cristalizado *. — *Consideraciones generales.* El cloruro de bario dihidrato, $BaCl_2 . 2\,H_2O$, pierde el agua de cristalización si se lo calienta a una temperatura superior a los 100° C. Se lo puede calentar a temperaturas mucho más elevadas, para efectuar esta deshidratación, porque el cloruro de bario anhidro no es volátil y es estable aun a temperaturas bastante más altas.

$$BaCl_2 . 2\,H_2O = BaCl_2 + 2\,H_2O$$

Para deshidratar ciertas sales hidratadas no debe pasarse de temperaturas determinadas, para evitar que se descomponga el producto de la deshidratación.

Técnica. Se calienta un crisol y su tapa, al rojo sombra, durante varios minutos; se los deja enfriar en un desecador y se pesan, al 0,1 mg, después de 30 minutos. Se introduce en el crisol 1 - 1,5 g de cloruro de bario, $Ba\,Cl_2 . 2\,H_2O$, p. a. y se pesa nuevamente. Se coloca el crisol tapado, sobre un triángulo de pipa o de sílice, a unos 15 cm por encima de una llama pequeña del mechero, de no más de 5 - 6 cm de alto. A intervalos de unos minutos, se aumenta gradualmente la llama, hasta que el fondo del crisol se caliente al rojo sombra. Se mantiene el crisol a esta temperatura, durante unos 10 minutos, se deja enfriar en un desecador 30 minutos y se lo pesa. Se repite la operación

---

el factor para pasar del platino (P.A. = 195,23) a potasio (P.A. = 39,096) es:

$$\frac{2\,K}{Pt} = \frac{78,192}{195,23} = 0,40051$$

4) Se pesa un compuesto distinto del compuesto o ion que se desea determinar:

a) El factor para pasar de $Mn_3\,O_4$ (P.M. = 228,79) a $Mn\,O_2$ (P.M. = 86,93) es

$$\frac{3\,Mn\,O_2}{Mn_3\,O_4} = \frac{260,79}{228,79} = 1,1399$$

b) El factor para pasar de $Mn_3\,O_4$ (P.M. = 228,79) a $Mn_2\,O_3$ (P. M. = 157,86) es

$$\frac{3\,Mn_2\,O_3}{2\,Mn_3\,O_4} = \frac{473,58}{457,58} = 1,0350$$

Al calcular factores, como los de estos dos últimos ejemplos, en el numerador y denominador debe haber el mismo número de átomos de metal.

c) El factor para pasar de $BaSO_4$ (P.M. = 233,426) a ion sulfato, SO_4^{--} (P. iónico = = 96,066) es

$$\frac{SO_4^{--}}{Ba\,SO_4} = \frac{96,066}{233,426} = 0,41155$$

(N. del T.)

* En estas secciones, se tratan algunas determinaciones gravimétricas simples, que se toman como modelos por las reacciones en que se basan o por las técnicas que se aplican que, debidamente realizadas, constituyen una práctica necesaria para adquirir suficiente idoneidad en las manipulaciones corrientes del análisis gravimétrico, lo cual permite que, más adelante, en las secciones *IV, 13* y siguientes, se omitan, en la descripción de las técnicas, detalles experimentales, por haberse visto ya en estas determinaciones. *(N. del T.)*

hasta constancia de peso (dos pesadas consecutivas deben diferir no más de 0,0002 g).

De la pérdida de peso obtenida, se calcula el tanto por ciento de agua del cloruro de bario dihidrato.

Pueden efectuarse numerosas determinaciones mediante una simple calcinación, así, por ejemplo, hierro, en alumbre férrico amónico, $(NH_4)_2 . SO_4 . Fe_2 (SO_4)_3 . 24 H_2O \rightarrow Fe_2O_3$; bismuto, en nitrato básico y en carbonato básico de bismuto (cuyo residuo de calcinación es $Bi_2 O_3$), y de cinc, en carbonato básico de cinc (cuyo residuo de calcinación es ZnO). Los "factores gravimétricos" que deben emplearse figuran en el apéndice, *A, 2*.

Nota. Mediante la misma técnica que para el cloruro de bario también puede efectuarse la determinación del agua de hidratación de sulfato de magnesio heptahidrato ($MgSO_4 . 7 H_2O = MgSO_4 + 7 H_2O$), y bórax o piroborato disódico decahidrato * ($Na_2B_4O_7 . 10 H_2O = Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$), y fosfato disódico decadihidrato ** ($2 Na_2HPO_4 . 12 H_2O = Na_4P_2O_7 + 25 H_2O$).

IV, 5. Determinación de cloruro como cloruro de plata. — *Consideraciones generales.* La solución acuosa del cloruro se acidifica con ácido nítrico diluído para evitar la precipitación de otras sales de plata, como el fosfato y el carbonato, que precipitarían en medio neutro, y también para que el precipitado sea más fácil de filtrar. Se agrega un ligero exceso de solución de nitrato de plata para que el cloruro de plata precipite cuantitativamente

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag\,Cl$$

El precipitado, inicialmente coloidal, coagula en grumos, calentando y agitando vigorosamente la suspensión; el líquido sobrenadante queda casi límpido. El precipitado se separa por filtración mediante un crisol filtrante, se lava con ácido nítrico muy diluído, para evitar que peptice (secc. *I, 36*), se seca a 130 - 150° C, y finalmente, se pesa el AgCl. Si la filtración se ha efectuado empleando papel de filtro cuantitativo (Secc. *II, 28*) (procedimiento no del todo recomendable), se lava finalmente el papel de filtro con una cantidad pequeña de agua, para eliminar el ácido que podría atacar al papel de filtro cuando se lo seca. El papel de filtro conjuntamente con el precipitado se seca a 100°C y el papel se calcina por separado (secc. *II, 36 C*); la ceniza se trata con una cantidad pequeña de ácido nítrico y una o dos gotas de ácido clorhídrico concentrado y se evapora a bañomaría, para transformar la plata reducida en cloruro de

---

* También denominado tetraborato disódico decahidrato. *(N. del T.)*

** En este caso, por calcinación, se elimina además agua de constitución, pues de una sal del ácido ortofosfórico se obtiene una del pirofosfórico. *(N. del T.)*

plata. Se agrega el precipitado principal al crisol y se seca a 130-150°C. La solubilidad del cloruro de plata en agua es 1,4 mg/l, a 20°C y 2,17 mg/l a 100°C. La solubilidad es mucho menor cuando hay una concentración débil de nitrato de plata (secc. *I, 8*); la concentración óptima de nitrato de plata es 0,05 g/l; pero la solubilidad es muy pequeña hasta aproximadamente 1,7 g/l. En las condiciones en que se efectúa la precipitación, la coprecipitación por oclusión, carece de importancia. Si el cloruro de plata se lava con agua pura, puede peptizar y pasar por el filtro. Por esto, la solución de lavado debe contener un electrólito (Secc. *I, 56*). Se emplea generalmente ácido nítrico porque no tiene acción sobre el precipitado y además es fácil de volatilizar; no es necesario que la concentración sea mayor que 0,01 *N*. Se establece el final del lavado, investigando si se ha eliminado el exceso de precipitante, nitrato de plata, para lo cual se agrega 1 ó 2 gotas de ácido clorhídrico 0,1 *N* a 3 - 5 ml del filtrado recogido, después que se haya lavado durante algún tiempo; si la solución queda límpida o si sólo presenta una ligera opalescencia, el exceso de nitrato de plata se ha eliminado.

El cloruro de plata es sensible a la luz y se descompone en plata y cloro; la plata queda dispersa en estado coloidal, en el cloruro de plata, al que le imparte un color purpúreo. La descomposición por la luz es sólo superficial y desestimable; pero puede ser apreciable si el precipitado se expone a los rayos solares directos y se lo agita de continuo. Por esto, la determinación debe efectuarse en luz tan débil como fuera posible y, cuando la suspensión se deja en reposo, para que sedimente, debe colocársela en la oscuridad, en un armario cerrado, o bien, se cubre el recipiente con papel grueso de color negro.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,2 g de cloruro de sodio o de potasio (o una cantidad de muestra que contenga alrededor de 0,1 g de cloro como cloruro)*, se pasa a un vaso de precipitados de 250 - 350 ml, provisto de una varilla de vidrio y un vidrio de reloj. Se agrega unos 150 ml de agua, se agita hasta disolución y entonces, se adiciona 0,5 ml de ácido nítrico concentrado. A la solución fría, se agrega, lentamente, y agitando, nitrato de plata 0,1 *N*, hasta un ligero exceso, lo cual se reconoce fácilmente, dejando que el precipitado sedimente, es decir, que no debe producirse precipitado ni enturbiamiento, agregando unas gotas de solución de nitrato de plata. *La determinación se efectúa con iluminación débil.* Se calienta la suspensión hasta casi ebullición, mientras se agita, y se mantiene a esta temperatura hasta que el precipiado coagule y la solución sobrenadante quede límpida (2 - 3 minutos). Se com-

* Es conveniente emplear cloruro de potasio o de sodio, p.a, secado a 110-120°C.

prueba que la precipitación ha sido cuantitativa, agregando unas gotas de solución de nitrato de plata a la solución sobrenadante. Si no se forma precipitado (enturbiamiento), se coloca el vaso, en la oscuridad y se deja en reposo 1 - 2 horas antes de filtrar. Mientras tanto, se prepara un crisol filtrante (de Gooch, porcelana porosa o vidrio *sinterizado*, que es el más conveniente) ; el crisol debe secarse a la misma temperatura que se emplea para secar el precipitado (130 - 150° C) y se lo deja enfriar en un desecador (para detalles ver las secc. *II, 31* y *33*). Se recoge el precipitado en el crisol tarado (secc. *II, 35*). Se lava el precipitado por decantación, dos o tres veces, con ácido nítrico 0,01 - 0,02 *N*, frío, antes de pasarlo al crisol. Se separan las últimas partículas pequeñas que adhieren al vaso con un *policeman* * (secc. *II, 10 L*). Se lava el precipitado, en el crisol, con ácido nítrico 0,01 - 0,02 *N*, agregándolo en porciones pequeñas (secc. *I, 60* y *II, 34*), hasta que 3 - 5 ml del lavado, recogido en un tubo de ensayo, no se enturbie con la adición de 1 ó 2 gotas de ácido clorhídrico 0,1 *N* **. Se coloca el crisol con el AgCl en una estufa a 130 - 150° C, durante 1 hora; se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite el calentamiento hasta constancia de peso.

Se calcula el tanto por ciento de cloro como cloruro, en la muestra empleada ***. El factor para pasar de cloruro de plata a cloro es 0,4737.

Nota sobre la valoración gravimétrica de ácido clorhídrico. — La valoración gravimétrica de ácido clorhídrico, por precipitación como cloruro de plata, es un método conveniente y exacto, que tiene la ventaja de no ser necesario un patrón primario de pureza conocida (secc. *II, 4*). Se toman 30 - 40 ml, medidos con bureta ****, del ácido clorhídrico 0,1 *N* que se desea valorar. Se diluye a 150 ml, se precipita con solución de nitrato de plata (se omite el agregado de ácido nítrico), se filtra y se pesa el cloruro de plata. Conocido el peso del precipitado, se calcula la concentración de cloruro de la solución y la normalidad del ácido clorhídrico.

* Varilla de vidrio (agitador) con un extremo recubierto de goma. *(N. del T.)*

** Una técnica rápida para pesar cloruro de plata, recogido en un crisol de porcelana, con placa porosa o de vidrio *sinterizado*, es la siguiente: (Esta técnica no es aconsejable para los que se inician en la práctica del análisis cuantitativo.) Después de lavar el precipitado con ácido nítrico muy diluído, se lavan las paredes del crisol cinco o seis veces, con volúmenes pequeños de alcohol puro, mediante una pipeta pequeña o un tubo estirado, y se continúa lavando algunas veces más, con volúmenes pequeños de éter anhidro. Se seca el precipitado, succionando con trompa de agua durante unos 10 minutos; se frotan las paredes externas del crisol con un repasador de hilo, limpio; se deja, en desecador al vacío, durante 10 minutos y se pesa el AgCl. Este procedimiento también puede emplearse para pesar bromuro, yoduro y tiocianato de plata. Los resultados son ligeramente elevados.

*** En esta y otras determinaciones gravimétricas se aconseja efectuar determinaciones por duplicado. Ambas determinaciones se pueden realizar simultáneamente o, si esto no fuera posible, la segunda debe comenzarse poco después que la primera.

**** O bien, 25 ml ó 50 ml medido con pipeta aforada. *(N. del T.)*

IV, 6. Determinación de sulfato como sulfato de bario.— *Consideraciones generales.* El método se basa en la precipitación de sulfato de bario, que es escasamente soluble; consiste en agregar lentamente una solución diluída de cloruro de bario a una solución caliente del sulfato, ligeramente acidificada con ácido clorhídrico.

$$Ba^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons Ba\,SO_4$$

El precipitado se filtra, se lava con agua, se calcina cuidadosamente al rojo y se pesa el sulfato de bario. El tanto por ciento de sulfato se calcula a partir del peso de sulfato de bario.

La reacción parece ser sencilla, pero esta determinación está expuesta, en realidad, a muchos errores posibles; pueden obtenerse resultados satisfactorios si se cumplen cuidadosamente ciertas condiciones experimentales. Antes de proseguir con este tema se recomienda la lectura de las secc. *I, 56-59.*

La solubilidad del sulfato de bario en agua, es de unos 3 mg/l. a temperatura ambiente. La solubilidad aumenta en presencia de ácidos minerales, debido a la formación del ion bisulfato ($SO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$); así, las solubilidades, a temperatura ambiente, en ácido clorhídrico 0,1, 0,5, 1,0 y 2,0 *N*, son: 10, 47, 87 y 101 mg/l, respectivamente; como ya se sabe, la solubilidad es menor en presencia de un moderado exceso de iones bario. No obstante, es de práctica efectuar la precipitación en solución ligeramente ácida, para evitar la posible formación de sales de bario, escasamente solubles en soluciones neutras, como el cromato, carbonato y fosfato; además, el precipitado, que se obtiene en medio ácido, está constituído por cristales grandes y, por esto, más fácil de filtrar (secc. *I, 57*). También tiene importancia efectuar la precipitación a temperatura de ebullición, porque la sobresaturación relativa disminuye al aumentar la temperatura, pues es mayor la solubilidad (secc. *I, 57*). Naturalmente, la concentración del ácido clorhídrico queda limitada por el aumento de la solubilidad del sulfato de bario; se ha comprobado que es conveniente una concentración de ácido 0,5 *N*; la solubilidad del precipitado en presencia de un exceso pequeño de cloruro de bario, para esta acidez, es desestimable. El precipitado puede lavarse con agua fría y las pérdidas por solubilidad pueden dejar de tenerse en cuenta, excepto en trabajos que requieran una gran exactitud. Con el sulfato de bario pueden precipitar otras sales (ver coprecipitación, secc. *I, 58*). Los resultados obtenidos son altos, o bajos, según sea el o los compuestos que coprecipiten. El cloruro y en especial el nitrato de bario, coprecipitan fácilmente. Estas sales aumentan el peso del precipitado y los resultados son elevados puesto que el cloruro no se modifica ni elimina por calcinación y el nitrato se descompone, dando óxido de bario.

La coprecipitación del cloruro puede disminuirse considerablemente, si la solución de cloruro de bario se agrega en caliente y diluída, a la solución de sulfato, también caliente, mientras se agita; la coprecipitación del nitrato no puede evitarse, por esto, el ion nitrato debe eliminarse siempre, antes de efectuar la precipitación, evaporando la solución con un gran exceso de ácido clorhídrico. El ion clorato también coprecipita y se lo elimina en igual forma que el nitrato.

En presencia de ciertos cationes (sodio, potasio, litio, cadmio, aluminio, cromo y hierro férrico), se produce la coprecipitación de estos cationes, como sulfatos y, en consecuencia, los resultados serán bajos. Este error no se puede evitar totalmente, si no se eliminan los iones que interfieren . El aluminio, cromo y hierro, pueden separarse por precipitación; la influencia de los otros iones, se disminuye, diluyendo considerablemente la solución y digeriendo el precipitado (secc. *I, 58*). No se puede purificar el precipitado por el método general de la reprecipitación, porque no hay un disolvente (con excepción del ácido sulfúrico concentrado) apropiado.

El sulfato de bario puro puede calentarse hasta 1400° C. en aire seco, sin que se descomponga.

$$Ba\,SO_4 \rightarrow BaO + SO_3$$

El precipitado, sin embargo, se reduce fácilmente a sulfuro, a temperaturas superiores a 600° C, por el carbón del papel de filtro.

$$Ba\,SO_4 + 4\,C = Ba\,S + 4\,CO$$

Para evitar la reducción, se carboniza primero el papel sin que llegue a arder y, después, se quema lentamente el carbón a baja temperatura, con libre acceso de aire. Si el precipitado se ha reducido parcialmente a sulfuro, se lo puede transformar nuevamente en sulfato de bario, tratándolo con ácido sulfúrico, eliminando el exceso de ácido, por evaporación, y volviéndolo a calcinar. La calcinación final del sulfato de bario debe efectuarse a una temperatura no superior a 600 - 800°C (rojo sombra).

Puede emplearse un crisol filtrante de Vitreosil o de porcelana, y así, se evitará la reducción por el carbón del papel de filtro.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,3 g de la muestra * (o una cantidad que contenga 0,05 - 0,6 g de azufre), al estado de sulfato, y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml, provisto de varilla de vidrio y vidrio de reloj. Se disuelve la sal en unos 25 ml de agua, se agrega 0,3 - 0,6 ml de ácido clorhídrico concentrado y se diluye a 200 - 225 ml. Se calienta la solución,

* Puede emplearse sulfato de potasio p. a. secado a 160 - 180°C.

a ebullición, se agrega, gota a gota, mediante bureta o pipeta, 10 - 12 ml de solución de cloruro de bario, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ al 5 por ciento (aproximadamente 0,2 M) mientras se agita. Se deja sedimentar el precipitado durante 1 - 2 minutos, y se comprueba si se ha agregado suficiente cantidad del reactivo precipitante, agregando a la solución sobrenadante unas gotas de la solución de cloruro de bario. Si se formara un precipitado, se agrega, lentamente, 3 ml más de la solución de cloruro de bario y se investiga de nuevo la presencia de ion sulfato, en la forma ya indicada. Se repite esta operación hasta que haya un exceso de cloruro de bario y, entonces, se cubre el vaso y se lo mantiene caliente, pero no a ebullición, durante una hora (a bañomaría, plancha caliente a temperatura baja o sobre llama pequeña), de manera que haya tiempo suficiente para que la precipitación sea cuantitativa, y además se digiera el precipitado, a fin de que sea más puro y fácil de filtrar. *

El volumen de la solución no debe disminuirse a menos de 150 ml; si el vidrio de reloj, que cubre el vaso, se debe retirar, la cara inferior se lava con un chorro de piseta y el agua del lavado se recoge en el mismo vaso. El precipitado sedimenta fácilmente y se obtiene una solución sobrenadante límpida, en la que se investiga una vez más, la presencia de ion sulfato, con unas gotas de solución de cloruro de bario, con lo que se hace la comprobación final de que la precipitación ha sido cuantitativa. Si no se produce precipitado, entonces, el sulfato de bario puede filtrarse. La determinación puede proseguirse por uno de los procedimientos siguientes.

I) Técnica del papel de filtro. — Se decanta la solución límpida, que se filtra por papel de filtro sin ceniza (Whatman Nº 40 ó 540)** (secc. *II, 28*) y se recoge el filtrado en un vaso de precipitados, limpio. Se investiga en el filtrado ion sulfato, con unas gotas de cloruro de bario; si se forma precipitado, se desecha la determinación y se comienza de nuevo. Si no se forma precipitado, se desecha el filtrado, se lava el vaso de precipitados y se lo coloca nuevamente debajo del filtro. Esta operación se efectúa para no tener que volver a filtrar todo lo filtrado, si llegara a pasar algo de precipitado por el filtro. Se pasa, el precipitado al filtro, con chorro de agua caliente, mediante piseta (secc. *II, 35*). Se separa el precipitado que se adhiere a las paredes del vaso y a la varilla de vidrio, agitador, mediante una varilla de vidrio con un extremo de recubierto de goma o *policeman;* se lavan ambas varillas de vidrio y las paredes del vaso, mediante piseta, haciendo pasar totalmente el precipitado al fil-

* O bien, se deja la solución en reposo, a temperatura ambiente, durante unas 18 horas.

** Se prefiere emplear papel de filtro Whatmao nº 42 ó 542, de velocidad de filtración lenta, pues retiene partículas más pequeñas que el nº 40. *(N. del T.)*

tro. Se lava el precipitado, en el filtro, con porciones pequeñas de agua caliente. Se dirige el chorro lo más cerca posible del borde del papel de filtro y se deja escurrir totalmente, antes de efectuar un nuevo lavado (secc. *II, 34*). Se continúa lavando, hasta que unos 5 ml del lavado, recogido en tubo de ensayo, no dé opalescencia con una o dos gotas de solución de nitrato de plata. Son necesarios comúnmente ocho a diez lavados.

Se dobla convenientemente el papel de filtro aún húmedo (secc. *II, 36, A*) de manera de envolver el precipitado, y se lo pone en un crisol de porcelana o de cuarzo ("Vitreosil"), que previamente se ha calcinado al rojo, se ha dejado enfriar y se lo ha tarado. Se seca el papel de filtro, colocando el crisol cubierto con su tapa, sobre un triángulo, de modo que se halle varios centímetros por encima de una llama pequeña (secc. *II, 36*). Gradualmente se va aumentando la temperatura hasta que el papel se carbonice y se haya eliminado la materia volátil. El papel no debe encenderse y arder, porque se producen pérdidas. Cuando haya terminado la carbonización, se eleva la temperatura del crisol hasta el rojo sombra y se quema totalmente el carbón con libre acceso de aire* (el crisol ligeramente inclinado y con la tapa desplazada, Fig. 73). Cuando el precipitado está blanco** se calcina el crisol al rojo durante 10 - 15 minutos, se deja que el crisol se enfríe algo, al aire, y después, se pasa al desecador y, cuando está frío, se pesa el crisol con su contenido. Se calcina nuevamente durante 10 minutos, se deja enfriar en desecador, etc., hasta constancia de peso (± 0,0002 g).

También puede colocarse el papel de filtro, aún húmedo, conjuntamente con el precipitado, en un crisol "Vitreosil" con tapa interior dentada (crisol de Main Smith), de tamaño apropiado, efectuando la calcinación como se describió en la secc. *II, 36, B* y en el parágrafo precedente.

Se calcula el tanto por ciento de SO_3 en la muestra analizada. El factor para pasar de $BaSO_4$ a SO_3 es 0,342 99, y para pasar a S es 0,137 35.

II) *Técnica del crisol filtrante.* — Se limpia, se calcina y se pesa un crisol filtrante de porcelana porosa (por ejemplo, *Selas* o *Royal Worcester*, secc. *II, 33*) o un crisol filtrante "Vitreosil" (porosidad Nº 4). Se calcina el crisol, en una cápsula para calcinar crisoles o en un crisol de níquel (Fig. 69), calentándolo al rojo sombra (o en un horno a mufla, eléctrico, a 600-800 °C); se deja enfriar en desecador y se pesa.

---

* Los productos de carbonización, negros, depositados sobre la tapa del crisol, pueden eliminarse colocando la tapa apoyada, inclinada, sobre el triángulo y calentándolo al rojo durante un cierto tiempo.

** Si el precipitado queda ligeramente grisáceo, se agrega una o dos gotas de ácido sulfúrico diluído, se evapora con cuidado, etc. Esta operación se efectúa empleando de preferencia un crisol de Main Smith.

El líquido sobrenadante, después de la digestión del precipitado, se filtra por el crisol filtrante, empleando succión suave. Se desecha el filtrado después de haber comprobado que se ha agregado una cantidad suficiente del reactivo precipitante, mediante unos mililitros de solución de cloruro de bario. Se pasa el precipitado al crisol y se lava con agua caliente, hasta que 3 - 5 ml del lavado no dé precipitado con unas gotas de solución de nitrato de plata. Se seca el crisol con el precipitado, en estufa a 100 - 110° C y se calcina de igual forma que el crisol vacío, durante períodos de 15 minutos, hasta constancia de peso (1).

Nota. 1. Una técnica rápida para pesar el precipitado es la siguiente: (esta técnica no es aconsejable para los que se inician en la práctica del análisis cuantitativo). El precipitado de sulfato de bario se filtra por crisol filtrante (Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa) y se lo lava con agua caliente, hasta eliminación de cloruro. Se lava, entonces, cinco o seis veces con volúmenes pequeños de alcohol puro y se continúa el lavado con otros cinco volúmenes pequeños de éter anhidro. Se succiona el precipitado seco, mediante la trompa de agua, durante 10 minutos, se frotan las paredes externas del crisol seco con un repasador de lino, limpio, se lo deja durante 10 minutos (o hasta constancia de peso) en un desecador al vacío y se pesa el $BaSO_4$. El resultado que se obtiene no es muy exacto.

Se calcula el tanto por ciento de SO_3 en la muestra analizada.

Precipitación de sulfato como sulfato de bario, empleando agar-agar como coagulante. — Consideraciones generales. El precipitado de sulfato de bario está cargado positivamente, cuando se lo obtiene precipitándolo con un exceso de iones bario; se lo puede coagular con una cantidad pequeña de agar-agar. Para coagular aproximadamente 0,1 g de sulfato de bario, se requiere alrededor de 1 mg de agar-agar, pero en la práctica, se emplean cantidades algo mayores. El precipitado coagulado no sube por las paredes del recipiente.

El sulfato de bario, cargado negativamente, que se obtiene en la precipitación de bario con ácido sulfúrico, no se mejora apreciablemente por el empleo de agar-agar, pero este precipitado, por lo general, no presenta dificultades en la filtración.

Técnica. — La solución de agar-agar se prepara agitando en agua fría 0,50 g de agar-agar puro y, después, se vierte en 450 ml de agua a ebullición incipiente. Se agita la solución mientras se calienta hasta ebullición. Se deja enfriar. La solución se conserva durante varias semanas.

Para la práctica de esta determinación se procede como se describe en el parágrafo que precede a: *I) Técnica del papel de filtro,* hasta el agregado de solución de cloruro de bario. Se

agrega a la solución caliente, que contiene el sulfato de bario recién precipitado, 10 ml de solución de agar-agar, gota a gota, agitando durante varios minutos. En estas condiciones, el sulfato de bario coagula en unos pocos minutos. Después de sedimentado, el precipitado presenta cierto parecido con el cloruro de plata. Se filtra, como se describió antes, por papel de filtro Whatman nº 541, se seca y se calcina en un crisol de Main Smith; se agrega una o dos gotas de ácido sulfúrico diluído, para transformar el sulfuro de bario que pudo formarse, en sulfato de bario, y se calcina de nuevo hasta constancia de peso.

También puede filtrarse, el precipitado, por crisol filtrante de vidrio sinterizado, de porosidad nº 3 y secar a 120 - 130°C. El resultado así obtenido es 1 - 2 por ciento más alto, debido principalmente a la presencia de una cantidad pequeña de humedad adsorbida. Este error puede ser aceptable para ciertos análisis técnicos, cuando el azufre o sulfato es un componente menor.

IV. 7, Determinación de azufre en piritas de hierro. — *Consideraciones generales.* — El método que se describe, puede emplearse para la determinación de azufre en la mayoría de los sulfuros insolubles. El azufre se oxida a sulfato, y se lo precipita como sulfato de bario. Se emplean dos procedimientos para efectuar la oxidación.

A. Vía seca. — Se efectúa la oxidación por fusión con peróxido de sodio o, con menos eficiencia, con una mezcla de carbonato de sodio y nitrato de potasio.

$$2\,FeS_2 + 15\,Na_2O_2 = Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 11\,Na_2O$$

El sulfuro se disgrega en un crisol de hierro o de níquel (no debe usarse de platino, porque se ataca intensamente, secc. *II, 16* y *II, 37*), con peróxido de sodio, el producto de la fusión se toma con agua, se filtra y se acidifica. El exceso de peróxido se elimina por ebullición y el ion sulfato se precipita con cloruro de bario. La oxidación del sulfuro es rápida, pero el método tiene varias desventajas; durante la disgregación, el crisol se ataca, por lo que no puede determinarse el metal con que está hecho el crisol, hierro o níquel, en el mismo ataque efectuado para determinar azufre en la muestra; se aumenta considerablemente la cantidad de sales de sodio, en la solución en que se ha de precipitar el sulfato de bario, por lo que la coprecipitación de sulfato de sodio puede motivar un error apreciable (secc. *I, 58* y *IV, 6*) ; además, existe peligro de que se produzca una contaminación por los gases de combustión, pues, el dióxido de azufre es adsorbido rápidamente por la masa alcalina en fusión, lo que produce un error, por exceso, en la determinación de azufre. Este último error se puede eliminar colocando

el crisol en el agujero hecho en una plancha de amianto o de "uralita" y manteniéndolo cubierto durante la disgregación (secc. *II, 38*), para impedir que los gases de la combustión contaminen la masa alcalina fundida.

B. Vía húmeda. — El azufre, cualquiera sea el estado de oxidación en que se encuentre, se puede oxidar a sulfato: I) con una solución de bromo, en tetracloruro de carbono y luego con ácido nítrico; II) con clorato de sodio y ácido clorhídrico, y III) con una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico y una cantidad pequeña de bromo.

Se describirá, en particular, el primer método. Para la oxidación de la pirita la reacción es *

$$2\,FeS_2 + 6\,HNO_3 + 15\,Br_2 + 16\,H_2O =$$
$$= 2\,Fe(NO_3)_3 + 4\,H_2SO_4 + 30\,HBr$$

Tiene la ventaja de que no se introducen cationes, pero debe eliminarse el exceso de ácido nítrico antes de precipitar el sulfato de bario secc. *IV, 6* (Consideraciones generales). La reacción es más lenta que por vía seca.

Técnica. A. Vía seca. — Se seca a 100°C, durante 1 hora, una porción de la muestra de pirita, ** pulverizada finamente. Se pone en un crisol de hierro o de níquel, alrededor de 1 g de carbonato de sodio anhidro p.a.; se pesa, al 0,1 mg, 0,4-0,5 g de la muestra de pirita, se pasa al crisol. Se agrega 5-6 g de peróxido de sodio y se mezcla bien con un alambre grueso de cobre o de níquel, o con una varilla delgada de vidrio. Si fuera necesario, se limpia el alambre o la varilla con un trozo de papel de filtro cuantitativo, que luego se agrega al crisol; se cubre la mezcla con una capa delgada de peróxido. Se mantiene el crisol con una plancha de amianto o de "uralita", que tiene un agujero de tamaño suficiente como para que el crisol salga, por debajo de la plancha, dos tercios de su altura. Se calienta con una llama muy pequeña; se aumenta gradualmente la temperatura hasta que, después de 10 - 15 minutos, el crisol se halle al rojo *sombra* (cuanto más baja sea la temperatura, tanto menor será el ataque que sufra el crisol) y se la mantiene, para que la masa permanezca fundida. A intervalos, se retira la tapa para observar la marcha de la disgregación; cuando toda la masa está en fusión fluída, se la mantiene en estas condiciones durante 15

---

*

$$FeS_2 + 8\,H_2O \rightleftharpoons Fe^{+++} + 2\,SO_4^{--} + 16\,H^+ + 15\,\varepsilon$$
$$15 \times \quad \tfrac{1}{2}\,Br_2 + \varepsilon \rightleftharpoons Br^-$$
$$FeS_2 + 8\,H_2O + \frac{15}{2}\,Br_2 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 2\,SO_4^{--} + 16\,H^+ + 15\,Br^-$$

(N. del T.)

** Es apropiada la muestra Ridsdale's "Iron Pyrites, Nº 44aG" (una de las Analysed Samples for Students).

minutos más, para tener la seguridad de que la oxidación ha terminado. Se deja enfriar. Se extrae el producto de la disgregación con agua, en un vaso de precipitados de 600 ml, cubierto con vidrio de reloj; se lava la tapa del crisol, con agua, recogiendo el lavado en el vaso; se retira el crisol, con una varilla de vidrio, y se lo lava, recogiéndose el lavado en el mismo vaso; se diluye a 300 ml. Se hierve la solución durante 15 minutos, para descomponer el exceso de peróxido,

$$Na_2O_2 + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2O_2$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2$$

se neutraliza parte del álcali, mientras se agita, con 5 - 6 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agrega *acelerador* Whatman o un cuarto de tableta de pulpa de papel de filtro, sin ceniza y se filtra por papel de filtro Whatman Nº 541. Se lava el residuo, por lo menos diez veces, con solución caliente de carbonato de sodio al 1 por ciento. Se acidifican el filtrado y los lavados reunidos en un vaso de 800 - 1000 ml, con ácido clorhídrico concentrado, empleando, como indicador, rojo de metilo o anaranjado de metilo, y se agrega 2 ml, en exceso, de ácido. Se diluye, si fuera necesario, a 600 ml y se calienta a ebullición. Se precipita el ion sulfato, agregando lentamente, mientras se agita, una solución, a ebullición, de cloruro de bario al 5 por ciento; debe agregarse solución de cloruro de bario en un ligero exceso, con respecto a la cantidad calculada, admitiendo que la pirita fuera FeS_2 puro. Se prosigue la determinación como se indica en la secc. *IV, 6*.

Se calcula el tanto por ciento de azufre en la muestra empleada.

B. Vía húmeda — Se seca a 100°C, durante 1 hora, una porción de la muestra de pirita de hierro (1) finamente pulverizada; se pesa, al 0,1 mg, 0,4 - 0,5 g de la muestra de pirita y se pasa a un vaso de precipitados, seco, de 400 ml; se agrega 8 ml de una mezcla formada por 2 volúmenes de bromo puro y 3 volúmenes de tetracloruro de carbono puro (¡en campana de gases!) y se cubre el vaso con vidrio de reloj. Se deja estar en la campana, durante 15 - 20 minutos, agitando el contenido del vaso, de vez en cuando. Se agrega, entonces, 15 ml de ácido nítrico concentrado, dejándolo escurrir por la pared del vaso; se vuelve a dejar en reposo durante otros 15 - 20 minutos, agitando de vez en cuando. Se calienta el vaso cubierto, a menos de 100° C, colocándolo sobre una plancha gruesa de amianto o a bañomaría, hasta que cese la reacción y se haya eliminado la mayor parte del bromo (1 hora). Se mantiene levantando el vidrio de reloj mediante horquillas de varilla de vidrio, monta-

das sobre el borde del vaso, o bien se lo desplaza lateralmente * y se evapora a sequedad, a bañomaría.

Se agrega 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, se mezcla con el residuo de evaporación y de nuevo se evapora a sequedad para eliminar la mayor parte del ácido nítrico. Se coloca el vaso en una estufa o en un baño de aire a 95 - 100° C durante 30 - 60 minutos para una mejor insolubilización de la sílice que pudiera contener (2). Si el residuo seco se calienta a más de 100° C, pueden ocurrir pérdidas de ácido sulfúrico, lo que motiva el fracaso de la determinación. El residuo frío y seco, se humedece con 1 - 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y, después de 3 - 5 minutos, se diluye con 50 ml de agua caliente y se lavan, con agua, las paredes del vaso y el vidrio de reloj. Se digiere a 100° C durante 10 minutos para disolver las sales solubles. Se deja enfriar, durante 5 minutos y se agrega 0,2 - 0,3 g aluminio en polvo para reducir el hierro férrico.

Se agita hasta que se decolore la solución. Se deja enfriar, se agrega *acelerador* Whatman, se agita y se lavan, el vidrio de reloj y las paredes del vaso, recogiéndose los lavados en el vaso. Se filtra por papel de filtro Whatman nº 540 y se recoge el filtrado en un vaso de precipitados de 800 ml; se lava con agua caliente, hasta eliminación de cloruros. Se diluyen, el filtrado y los lavados reunidos, hasta unos 600 ml y se agrega 2 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se precipita el sulfato, en frío, (3) agregando, mediante bureta, *sin agitar*, solución de cloruro de bario al 5 por ciento, a una velocidad no mayor de 5 ml por minuto, hasta que haya un exceso de 5 - 10 ml (4). Después de haber agregado la solución precipitante, se agita suavemente y se deja sedimentar, el precipitado, durante 2 horas, o bien, se deja hasta el día siguiente. Se filtra por papel de filtro Whatman nº 540, o de preferencia, por crisol filtrante de porcelana porosa; se lava con agua caliente hasta eliminación de cloruro y se calcina a constancia de peso, como se describió en *A*.

Se calcula el tanto por ciento de azufre en la muestra de pirita analizada.

Notas. 1. Este método es aplicable a muchos sulfuros naturales (minerales) ; por lo que en la técnica de análisis, en forma general, debe figurar la eliminación de la sílice.

2. Si la pirita de hierro o la muestra de sulfuro no contiene una apreciable cantidad de sílice, puede omitirse el calentamiento a 95 - 100°C.

3. Si se agrega 1 ó 2 gotas de solución de cloruro estannoso, para evitar la oxidación de la sal ferrosa por el aire, se puede

* No es necesario si se emplea un vidrio de reloj para evaporaciones rápidas, *speedyvap* Fisher.

precipitar sulfato de bario, a ebullición, empleando la técnica corriente (secc *IV, 6*).

4. Se calcula el volumen de solución de cloruro de bario que debe agregarse, de acuerdo con el contenido aproximado de azufre de la pirita de hierro, FeS_2 o de la muestra en análisis.

IV, 8. Determinación de hierro como óxido férrico. — *Consideraciones generales.* — La solución de la sal férrica * se trata con un ligero exceso de solución de amoníaco para precipitar el hidróxido férrico. **

$$Fe^{+++} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3$$

$$Fe\,Cl_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O = Fe\,(OH)_3 + 3\,NH_4\,Cl$$

Naturalmente, no deben estar presentes otros cationes que también precipitan con solución de amoníaco, como ser, el aluminio, cromo trivalente, titanio y circonio. Si hay un oxidante (aun oxígeno atmosférico), el manganeso puede precipitar como dióxido hidratado. Los aniones: arseniato, fosfato, vanadato y silicato, que dan compuestos escasamente solubles de hierro, en medio ligeramente alcalino, tampoco deben estar presentes. Si hay una cantidad suficiente de sales de ácidos alcoholes orgánicos (por ejemplo, ácidos cítrico, tartárico y salicílico), de polialcoholes (glicerina y azúcares) y de pirofosfatos y fluoruros alcalinos, interfieren en la determinación, porque el hierro se compleja y, en consecuencia, no precipita como hidróxido férrico.

El producto de solubilidad del hidróxido férrico es del orden de 10^{-36}, por lo que se puede efectuar una precipitación cuantitativa, aun en solución ligeramente ácida, y además, las pérdidas por solubilidad en los lavados son desestimables. El precipitado se forma, al principio, en fase dispersa; pero calentando, en presencia de electrólitos, coagula en una masa gelatinosa que sedimenta; un prolongado calentamiento motiva que los coágulos se rompan dando partículas pequeñas. El óxido férrico hidratado es un ejemplo típico de coloide coagulado. La coagulación de un precipitado coloidal y, en especial la formación de agregados secundarios a partir de las partículas primarias, se favorece considerablemente elevando la temperatura de la solución. Por esto, se efectúa la precipitación a temperatura de ebullición o próxima a la misma y se mantiene, a esta temperatura, tan sólo durante un *corto tiempo*, después de efectuada la precipitación.

---

* El hierro ferroso precipita solo parcialmente con solución de amoníaco en presencia de sales de amonio.

** Se da comúnmente la fórmula $Fe(OH)_3$ para el precipitado de hidróxido férrico. En realidad, el contenido de agua es indefinido; la fórmula del precipitado se representa más correctamente por $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ y se lo denomina óxido hidratado de hierro. En esta obra los términos *hidrato* y *óxido hidratado* se emplean como sinónimos.

$$2\,Fe^{+++} + 6\,OH^- + (x\text{-}3)\,H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$$

$$2\,Fe\,Cl_3 + 6\,NH_3 + (3 + x)\,H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O + 6\,NH_4Cl$$

Debido a su estado coloidal, el óxido férrico hidratado tiene gran capacidad para adsorber iones presentes en la solución. Si la precipitación se efectúa en solución alcalina, se adsorbe, por adsorción primaria, de preferencia, el ion oxhidrilo (secc. *I, 56*) y, por adsorción secundaria, diversos cationes presentes en la solución. Si hay un gran exceso de iones amonio, durante la precipitación y lavado, la adsorción de otros cationes disminuye considerablemente; como las sales de amonio se volatilizan en la calcinación del precipitado, el error debido a fenómenos de adsorción es generalmente pequeño. Los iones divalentes se adsorben más fuertemente que los monovalentes (secc. *I, 58*). Si la coprecipitación es grande, se puede efectuar una reprecipitación, disolviendo el precipitado en ácidos diluídos. *

El precipitado gelatinoso de hidróxido férrico, se filtra siempre por papel de filtro. No debe filtrarse por succión, para acelerar la operación, pues la succión motiva que partículas gelatinosas del precipitado penetren por los poros del medio filtrante, obturándolos. Puede ocurrir, en ciertos casos, que con la succión, la solución pase más rápidamente, pero esto no significa que así se pueda hacer más rápido el lavado, pues el líquido pasa por pequeños canales que se han formado y no escurre a través de toda la masa del precipitado. El precipitado de hidróxido férrico se lava mejor por decantación que en el filtro, pues se puede agitar todo el precipitado con la solución de lavado. Para evitar la peptización del precipitado, se emplea, para el lavado, solución de un electrólito; el más conveniente es el nitrato de amonio, pues se volatiliza y favorece la combustión del papel de filtro durante la calcinación del precipitado. El cloruro de amonio no es apropiado, debido a que se puede formar cloruro férrico, que se volatiliza durante la calcinación:**

$$Fe_2O_3 + 6\,NH_4\,Cl = 2\,Fe\,Cl_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O$$

Por esto, es conveniente que se elimine, por lavado, la mayor parte del cloruro de amonio del óxido férrico hidratado; sin embargo, cantidades pequeñas de cloruro de amonio no motivan errores apreciables. Para favorecer el lavado, se emplea la solución, caliente. La filtración y lavado de un precipitado gelatinoso se facilita empleando pulpa de papel de filtro sin ceniza (secc. *II, 29*). No debe dejarse el precipitado en el papel de filtro, sin que se haya terminado el lavado, pues se contrae rápidamente, a medida que se va secando, formándose canales por

---

* Se recurre a la reprecipitación cuando se está en presencia de una cantidad elevada de sales alcalinas, como en el producto de una disgregación alcalina, o bien cuando se analizan muestras con un alto contenido de metales divalentes, como ser: magnesio, cobre, etc. *(N. del T.)*.

** Las pérdidas, en la calcinación del precipitado, debidas a esta causa, son desestimables en la práctica. *(N. del T.)*

los que la solución de lavado escurre, perdiéndose en esta forma la eficiencia de la operación.

El óxido férrico hidratado, por calcinación a 1000° C, pierde el agua y da óxido férrico; a temperaturas más altas, se forma lentamente tetróxido triférrico, Fe_3O_4 (óxido ferroso férrico, salino o magnético). La calcinación debe efectuarse en buenas condiciones de oxidación, especialmente cuando se está quemando el papel de filtro, porque puede formarse, por reducción parcial, el óxido ferroso férrico, Fe_3O_4, y aun hierro metálico.* Estos productos de reducción son lentamente transformados en óxido férrico, por calcinación prolongada, con libre acceso de aire. Se evitan estas reducciones, quemando el carbón a baja temperatura, manteniendo durante todo el tiempo un libre acceso de aire, y no permitiendo que los gases reductores provenientes de la llama lleguen al precipitado.

Técnica. — Para practicar esta determinación, puede usarse sulfato amónico ferroso p.a., $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O$, sulfato amónico férrico p. a., $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$, u otra sal de hierro.

Es preferible practicar la determinación con el sulfato amónico ferroso, pues requiere la oxidación de la sal ferrosa a férrica.

Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,8 g de sulfato amónico ferroso y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml, provisto con un vidrio de reloj y una varilla de vidrio (agitador). Se disuelve en 50 ml de agua que contenga 10 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1). Se agrega a la solución 1 - 2 ml de ácido nítrico concentrado** y se hace hervir suavemente hasta que el color sea amarillo claro (3 - 5 minutos). (1) Se diluye la solución a 200 ml,*** se calienta a ebullición y se agrega, lentamente, solución pura de amoníaco (1 + 1), (2), con un pequeño vaso

* Lo que se comprueba por la mancha que queda en los crisoles o cápsulas de platino, cuando se efectúa la calcinación del óxido férrico. Sin embargo, esta reducción, es pequeña y carece de importancia desde el punto de vista cuantitativo. *(N. del T.)*.

** La reacción que se produce es:

$$3\,Fe^{++} + NO_3^- + 4\,H^+ \rightleftharpoons 3\,Fe^{+++} + NO + 2\,H_2O$$

La desventaja de esta técnica es que se introduce, en la solución, ion nitrato, lo que no es conveniente si, en el filtrado, debe determinarse sulfato como $BaSO_4$, pues deben efectuarse una o varias evaporaciones, a sequedad, con ácido clorhídrico, para eliminar el ácido nítrico. Este inconveniente puede evitarse oxidando con agua de bromo

$$2\,Fe^{++} + Br_2 \rightleftharpoons 2\,Fe^{+++} + 2\,Br^-$$

o con peróxido de hidrógeno

$$2\,Fe^{++} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{+++} + 2\,H_2O$$

Se agregan 10 - 15 ml de agua de bromo a la solución caliente (es decir, un exceso pequeño, que se reconoce por el color que toma la solución, y el olor persistente de bromo (¡cuidado!), y se hierve, para oxidar y eliminar la mayor parte del exceso de bromo. El peróxido de hidrógeno, agua oxigenada de 100 *volúmenes*, también es conveniente, se emplea 1 ml y se elimina el exceso por ebullición.

*** Si se emplea alumbre de hierro p. a., se disuelve 1,3 g (o una cantidad suficiente de sal férrica que contenga aproximadamente 0,15 g de hierro) en 200 ml de agua; se agrega ácido clorhídrico (1 + 1) y se continúa como se describe.

de precipitados,* hasta ligero exceso, lo que se reconoce por el olor del vapor que se desprende de la solución (3). Se hierve suavemente la solución durante 1 minuto y se deja sedimentar el precipitado. El líquido sobrenadamente debe ser incoloro. Cuando la mayor parte del precipitado ha sedimentado, se decanta el líquido sobrenadamente, filtrándolo por papel de filtro sin cenizas, de velocidad de filtración rápida, tratando de dejar la mayor parte del precipitado en el vaso. El papel de filtro debe ajustar bien a las paredes del embudo (secc. *II, 28*) de modo que el vástago del embudo quede siempre lleno de líquido, para que la filtración no sea demasiado lenta. Se agrega, al precipitado, unos 100 ml de solución, a ebullición, de nitrato de amonio al 1 por ciento, se agita bien y se deja sedimentar. Se decanta la mayor parte de la solución y se la filtra. Se lava el precipitado tres o cuatro veces, por decantación, con porciones de 75 - 100 ml de solución caliente de nitrato de amonio al 1 por ciento. Se pasa el precipitado (y la pulpa de papel de filtro si se la hubiese empleado) al filtro (secc. *II, 35*) ; cualquier partícula pequeña que adhiera a las paredes del vaso o al agitador, se la separa mediante una varilla de vidrio con goma, *policeman*, y después se la pasa al filtro con un chorro de agua caliente, mediante piseta. Se lava, varias veces, el hidróxido férrico, con solución caliente de nitrato de amonio (4) hasta eliminación del cloruro, o, por lo menos, hasta que los lavados contengan muy ligeros vestigios de cloruro. Se deja que cada porción de lavado escurra totalmente, antes de agregar una nueva porción; el precipitado con la pulpa no debe ocupar más de las tres cuartas partes del filtro. Mientras se filtra, se calcina un crisol (de porcelana, sílice o platino) al rojo sombra, se enfría en un desecador durante 30 minutos y se pesa. Cuando el último lavado haya escurrido totalmente se dobla el papel de filtro con su contenido en forma tal que el precipitado quede envuelto, y se lo pasa al crisol previamente tarado (5). Se prosigue como se describe en la secc. *IV, 6*, para la calcinación del sulfato de bario. Se calienta gradualmente hasta secar el papel, se lo carboniza luego, sin que llegue a arder y se hace quemar el carbón a la temperatura más baja posible, en buenas condiciones de oxidación, es decir, con libre acceso de aire, para evitar la reducción del óxido férrico. Finalmente, se calcina al rojo, durante 15 minutos, evitando que los gases de la llama penetran en el interior del crisol; se lo enfría en un desecador, durante 30 min y se pesa. Se repite la calcinación (10-15 min) hasta constancia de peso (0,0002 g).

Con el peso del óxido férrico obtenido, se calcula el tanto por ciento de hierro en la muestra analizada. El factor para pasar de Fe_2O_3 a Fe es 0,699 40.

---

* O con un frasco gotero (*N. del T.*)

Notas. 1. En esta etapa es conveniente comprobar que el hierro se ha oxidado cuantitativamente, para esto se pasa, mediante una varilla de vidrio, una gota de la solución, a un tubo de ensayo y se diluye con 1 ml de agua. Se agrega unas gotas de solución recién preparada de ferricianuro de potasio. Si se produce una coloración azul, hay aún hierro ferroso en la solución y entonces debe agregarse más ácido nítrico.

2. Debe emplearse solución *filtrada* de amoníaco, para no introducir sílice que, con frecuencia, está presente, en suspensión, en las soluciones alcalinas.

3. Es conveniente agregar una pequeña cantidad de pulpa de papel, o mejor aún, de *acelerador Whatman*, o un cuarto de una tableta de pulpa de papel de filtro, sin cenizas. El empleo de la pulpa de papel de filtro para facilitar la filtración ya se ha visto en la secc. *II, 29*.

4. Se puede, en esta etapa, lavar con agua caliente mediante piseta, pues la peptización es insignificante.

5. El crisol más conveniente es el de sílice con tapa interna dentada (modelo Main Smith). Ver secc. *II, 36 B*.

Se puede obtener un precipitado más fácil de filtrar por el *método del benzoato básico* (secc. *IV, 28 C*). Se trata la solución ácida, que contiene por lo menos 1 g de cloruro de amonio, con solución diluída de amoníaco, hasta que el precipitado que se forma, se disuelva muy lentamente, por agitación. Se agregan 1 ml de ácido acético glacial y 20 ml de solución de benzoato de amonio al 10 por ciento. Se hace hervir suavemente durante 5 minutos; se filtra y se lava con solución de benzoato de amonio al 1 por ciento que contenga 2 por ciento de ácido acético. Se prosigue la determinación como se describió anteriormente.

Otros métodos para la determinación de hierro, se exponen en la secc. *IV, 31*.

IV, 9. Determinación de aluminio como óxido de aluminio. — *Consideraciones generales.* — Se precipita el aluminio como hidróxido de aluminio, con solución de amoníaco, en presencia de cloruro de amonio. El precipitado gelatinoso se lava, se transforma en óxido por calcinación y se pesa Al_2O_3.

Esta determinación puede estar afectada por errores debidos a varias causas. El hidróxido de aluminio es anfótero:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{+++} + 3H_2O$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O$$

Comienza a precipitar aproximadamente a *p*H 4, y la solubilidad mínima está comprendida entre el pH 6,5 y 7,5; este intervalo de *p*H puede verificarse mediante el rojo de metilo, como indicador; así, se puede agregar la cantidad necesaria de solución de amoníaco. Además, para que el *p*H se mantenga

dentro de los límites mencionados, es conveniente que se forme un sistema regulador, lo que se logra por adición de cloruro de amonio (secc. *I, 20*), que también facilita la coagulación del precipitado coloidal que se forma al principio. La presencia de sales de amonio disminuye la coprecipitación de cationes divalentes, como calcio, magnesio (secc. *IV, 8*) y también la de otros cationes. Se obtiene un precipitado fácilmente filtrable, precipitando en caliente. El precipitado no se debe lavar con agua caliente, porque el hidróxido de aluminio peptiza fácilmente (secc. *I, 56*) y pasa a través del filtro. Se emplea como solución de lavado una solución de cloruro de amonio o de nitrato de amonio al 2 por ciento. La presencia de cloruro de amonio en el precipitado no produce una volatilización apreciable del aluminio durante la calcinación (diferencia con el óxido férrico).

El óxido de aluminio obtenido por calcinación del hidróxido de aluminio es higroscópico, si no se ha alcanzado, por lo menos, una temperatura de 1200° C, necesaria para que pase a la forma no higroscópica. Se calcina preferentemente, el precipitado, en un crisol de sílice (la porcelana es algo higroscópica, cuando se calcina a temperatura alta) con mechero de Méker o de Fisher, o con soplete o preferentemente en mufla eléctrica.

Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg aproximadamente 1,8 g de sulfato amónico alumínico, alumbre de amonio, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ (o un peso de muestra que contenga alrededor de 0,1 g de aluminio) y se pasa a un vaso de precipitados de 400 - 600 ml provisto de un vidrio de reloj y varilla de vidrio (agitador); se lo disuelve en 200 ml de agua, se agregan 5 g de cloruro de amonio p. a. * y unas gotas de indicador rojo de metilo (solución alcohólica al 0,2 por ciento) (1). Se calienta hasta ebullición. Se agrega, gota a gota, solución diluída de amoníaco puro (1 + 1), mediante bureta o frasco gotero, hasta que el color de la solución vire a amarillo nítido. Se hierve la solución durante 1-2 minutos y se filtra, en seguida, por papel de filtro apropiado (secc. *II, 28*) (2). Se lava el precipitado, a fondo, con solución caliente de nitrato o cloruro de amonio al 2 por ciento, que se neutraliza previamente con solución de amoníaco, al rojo de metilo (o al rojo de fenol). Se coloca el papel de filtro con el precipitado, en un crisol de sílice o de platino (3), se seca, se carboniza y se calcina, durante 10 - 15 minutos, con mechero de Méker o de Fisher, a alta temperatura. Se deja enfriar el crisol en un desecador y se pesa. Se calcina a constancia de peso.

---

* Puede agregarse unos 10 ml de ácido clorhídrico p. a., concentrado, al efectuar la disolución de la muestra; en tal caso no es necesario agregar cloruro de amonio. *(N. del T.)*

Se calcula el tanto por ciento de aluminio en la muestra analizada. El factor para pasar de Al_2O_3 a Al es 0,52913.

NOTAS. 1. Puede emplearse también rojo de fenol, cuyo intervalo de *p*H es 6,4 (amarillo) a 8,0 (rojo). Se agrega 0,5 ml de la solución del indicador al 0,1 por ciento; el cambio de color que se produce por la adición de solución de amoníaco es de amarillo a anaranjado.

2. Puede agregarse pulpa de papel (secc. *II, 29*) para facilitar la filtración subsiguiente.

3. Se simplifica considerablemente esta operación empleando crisoles de sílice, modelo Main Smith (secc. *II, 36 B*).

Otros métodos para la determinación de aluminio, se exponen en la Secc. *IV, 28.*

IV, 10. Determinación de calcio como oxalato. — *Consideraciones generales.* — El calcio se precipita como oxalato de calcio, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, agregando a la solución caliente, previamente acidificada con ácido clorhídrico, oxalato de amonio, y neutralizando lentamente con solución de amoníaco.

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons CaC_2O_4 \cdot H_2O$$

Se lava el precipitado con solución diluída de oxalato de amonio, se lo somete a un tratamiento térmico adecuado para poder pesarlo en una de las formas siguientes.

I) Determinación como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. — Se seca el precipitado a 100-115° C durante 1 - 2 horas. Este método no es aconsejable para trabajos de precisión, entre otros motivos, porque el oxalato de calcio es higroscópico y porque el oxalato de amonio que queda con el precipitado no se elimina a tan baja temperatura. *

II) Determinación como $CaCO_3$. — Se calcina el oxalato de calcio a 457 - 525° C en una mufla eléctrica con temperatura regulable. Este es el mejor método, pues el carbonato de calcio no es higroscópico, es de composición definida y, a la temperatura que se lo calcina, se elimina totalmente el oxalato de amonio que queda con el precipitado.

$$CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$$

III) Determinación como CaO. — Se calcina el oxalato de calcio a 1200° C. Este método es de empleo frecuente; el óxido de calcio tiene un peso molecular relativamente pequeño y, ade-

* El oxalato de calcio monohidrato puede transformarse en oxalato de calcio anhidro, calentándolo en estufa a 180 - 200° C; pero el oxalato anhidro no es un compuesto conveniente para ser pesado, pues es higroscópico. *(N. del T.).*

más, es higroscópico; deben tomarse precauciones, para evitar la absorción de humedad y de dióxido de carbono.

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

El oxalato de calcio monohidrato tiene una solubilidad de 0,0067 y 0,0140 g/l, a 25 y 95°C, respectivamente. La solubilidad es menor en soluciones neutras, diluídas, de oxalato de amonio, debido al efecto de ion común (secc. *I, 9*); se emplea solución diluída de oxalato de amonio, para el lavado del precipitado, en estas determinaciones gravimétricas de calcio. Siendo el oxalato de calcio una sal de ácido débil, su solubilidad aumenta al aumentar la concentración del ion hidrógeno de la solución, pues disminuye la concentración de los iones oxalato (secc. *I, 13*), al formarse iones bioxalato y ácido oxálico, escasamente ionizados.

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + C_2O_4^{--}$$
$$C_2O_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^-$$
$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4$$

Con las constantes de ionización del ácido oxálico y el producto de solubilidad del oxalato de calcio, puede calcularse que la precipitación es cuantitativa ya, a *p*H 4, o mejor aún a *p*H más alto.

Si la precipitación se efectúa en solución neutra o amoniacal, se forma un precipitado muy fino, que es difícil de filtrar. Se obtiene una mejor precipitación agregando solución de oxalato de amonio a una solución *ácida*, caliente, de la sal de calcio (puede precipitar una cierta cantidad de oxalato de calcio según sea el *p*H de la solución) y, finalmente, neutralizando con solución de amoníaco. El precipitado, después de dejarlo digerir durante 1 hora, se compone de cristales relativamente grandes que pueden filtrarse fácilmente. Se obtienen precipitados aún mejores empleando el método de la urea, cuyos detalles se dan en la secc. *III, 155*.

En esta determinación no debe haber cationes que formen oxalatos escasamente solubles (cobre, plomo, cinc). En la práctica, con frecuencia, debe efectuarse la precipitación del calcio en presencia de magnesio y de cationes alcalinos. La cantidad de alcalinos que coprecipitan es comúnmente pequeña; en presencia de cantidades grandes de sodio, puede ser necesaria una reprecipitación. El magnesio puede coprecipitar (secc. *I, 58*) en cantidades apreciables, pero esta coprecipitación puede disminuirse considerablemente no haciendo hervir la solución y no dejando el precipitado, con la solución, durante mucho tiempo, antes de efectuar la filtración (se reduce, así, la postprecipitación, secc. *I*, 58). Empleando un gran exceso de oxalato de amonio, el magnesio se mantiene en solución, por formación de una sal compleja con el ion oxalato; además, el oxala-

to de magnesio forma soluciones sobresaturadas, bastante estables. Si la relación de concentración de magnesio o calcio es demasiado grande, es necesario efectuar una reprecipitación.

Las dos mejores formas de determinar calcio, precipitado como oxalato de calcio, es transformarlo en carbonato o en óxido, para pesarlo. La teoría de la descomposición del oxalato de calcio es de importancia en el estudio de estos métodos. La descomposición del oxalato a carbonato es rápida a 475°C. A temperaturas más altas se descompone el carbonato de calcio

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

A una temperatura dada, una mezcla de $CaCO_3$, CaO y CO_2, en equilibrio, tiene una presión definida de dióxido de carbono. Si la presión parcial de dióxido de carbono, en la atmósfera circundante, es mayor que la presión de equilibrio, para esa temperatura, la reacción marcha de derecha a izquierda y, eventualmente, el óxido puede llegar a transformarse totalmente en carbonato. Expresado de otro modo, el carbonato de calcio no se descompone en óxido de calcio, si la presión de dióxido de carbono, en la atmósfera circundante, es mayor que la presión de equilibrio del sistema $CaCO_3$-CaO-CO_2 a la temperatura en que se encuentra. El aire atmosférico contiene un 0,03 por ciento de dióxido de carbono, en volumen; a una presión atmosférica de 760 mm, le corresponde una presión parcial de dióxido de carbono de $760 \times 0{,}003 = 0{,}228 \cong 0{,}23$ mm de mercurio. Por esto, el carbonato de calcio es perfectamente estable en la atmósfera, mientras la presión de descomposición no exceda de 0,23 milímetros de mercurio. La presión de disociación del carbonato de calcio, en mm de mercurio, a diferentes temperaturas, figura en la tabla siguiente:

PRESIÓN DE DISOCIACIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura °C	*Presión de disociación mm de mercurio*	*Temperatura °C*	*Presión de disociación de mm de mercurio*
200	$7{,}8 \times 10^{-9}$	700	31,2
400	$0{,}3 \times 10^{-3}$	800	208
500	0,15	882	760
600	2,98	900	984

El carbonato de calcio puede calentarse en la atmósfera, hasta temperaturas algo superiores a los 500° C sin que, prácticamente, llegue a disociarse. Se ha comprobado experimentalmen-

te que la descomposición total del oxalato de calcio a carbonato, se produce entre 475° y 525° C, y que por encima de 550° C, el carbonato de calcio comienza a perder dióxido de carbono. Para transformar el oxalato de calcio en carbonato de calcio es necesaria una eficiente regulación de la temperatura, que puede conseguirse solamente con una mufla eléctrica, de temperatura regulable, equipada con pirómetro. De ser posible, debe emplearse este método; el oxalato se filtra por crisol de Gooch (preferentemente de sílice) o por crisol filtrante de porcelana, y no por papel de filtro.

El carbonato de calcio, por arriba de los 882°C se descompone totalmente en óxido de calcio, siempre que se elimine el dióxido de carbono; efectuando la calcinación en un crisol cubierto habrá una recombinación parcial del óxido de calcio con el dióxido de carbono, que queda en el crisol al enfriarlo, formándose una cantidad muy pequeña de carbonato de calcio.

La velocidad de descomposición a unos 900° C es muy pequeña y resulta conveniente efectuar la calcinación a una temperatura de 1100 - 1200° C; esta temperatura no se alcanza fácilmente, calentando un crisol de porcelana o de sílice con mechero, debiendo emplearse una mufla eléctrica. Cantidades de hasta 1 g pueden descomponerse totalmente en un crisol de platino, empleando un mechero de Méker o de Fisher, para alta temperatura. El óxido de calcio es higroscópico (siempre que no se lo caliente durante largo tiempo por arriba de 1200°C). El crisol debe mantenerse cubierto, en un desecador que contenga cal viva, en trozos pequeños, recién calcinada, o hidróxido de sodio en barras, durante 25 - 30 minutos, y pesarlo rápidamente.

Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 0,2 g de calcio * y se pasa a un vaso de precipitados de 400 - 600 ml provisto de un vidrio de reloj y varilla de vidrio. Se agregan 10 ml de agua y 15 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1). Se calienta hasta disolución y se hierve, suavemente, durante unos minutos, para eliminar el dióxido de carbono. Se lavan las paredes del vaso y el vidrio de reloj y se diluye a 200 ml; se agrega 2 gotas del indicador rojo de metilo. La solución se calienta a ebullición y se agregan una solución caliente de 2 g de oxalato de amonio en 50 ml de agua y, gota a gota, agitando, solución filtrada, diluída (1 + 1) de amoníaco, hasta neutralización o ligera alcalinidad (cambio de color de rojo a amarillo). Se deja estar la solución, sin calentar, por lo menos, durante 1 hora. Después que el precipitado haya sedimentado, se comprueba si se agregó suficiente canti-

* Es conveniente emplear alrededor de 0,5 g de carbonato de calcio, p. a., o de calcita, que se haya pulverizado finamente en un mortero de ágata y secado a 110 - 130°C durante una hora.

dad de reactivo precipitante, oxalato de amonio, investigando calcio en la solución que sobrenada, mediante unas gotas de solución de oxalato de amonio. Para continuar la determinación, la técnica a seguir depende de si se ha de pesar carbonato u óxido de calcio.

Determinación por pesada de carbonato de calcio. — Se decanta la solución sobrenadante y se filtra por crisol de Gooch, de sílice o por crisol filtrante de porcelana porosa. Se pasa el precipitado al crisol, con chorro de solución diluída de oxalato de amonio, mediante piseta; el precipitado que adhiere al vaso o al agitador, se saca con varilla con el extremo recubierto por tubo de goma (*policeman*). Se lava el precipitado con solución fría de oxalato de amonio muy diluída (0,1 - 0,2 %), por lo menos 5 veces, o hasta que los lavados no den reacción de ion cloruro. (Para investigarlo, se agrega ácido nítrico diluído y unas gotas de solución de nitrato de plata a 5 ml del lavado). Se seca el precipitado a bañomaría o a 100 - 120° C, durante una hora y, entonces, se calcina durante dos horas en una mufla eléctrica, a 500 ± 25° C. Se enfría el crisol con su contenido, en un desecador, y se pesa. Un calentamiento ulterior a 500°C no debe modificar el peso. Como precaución final, se humedece el precipitado con unas gotas de solución saturada de carbonato de amonio, se seca a 110°C y, de nuevo se pesa. Un aumento de peso indica que había cierta cantidad de óxido, lo que no debe ocurrir si la técnica se ha efectuado correctamente. Se calcula el tanto por ciento de calcio en la muestra analizada. El factor para pasar de $CaCO_3$ a Ca es 0,400 44.

Determinación, por pesada, de óxido de calcio. — Se decanta la solución límpida sobrenadante y se la filtra por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540; se pasa el precipitado al filtro (secc. *II, 35*) y se lava con solución fría de oxalato de amonio al 0,1 - 0,2 por ciento, hasta eliminación de cloruro. Se pasa el papel de filtro con el precipitado, aún húmedo, a un crisol de platino, previamente calcinado y pesado. Se calcina suavemente, al principio con llama de Bunsen y, finalmente, durante 10 - 15 minutos con mechero de Méker o de Fisher de alta temperatura. El crisol con su contenido, se pesa, después de enfriado durante 25 minutos, en un desecador que contenga cal viva en trozos pequeños (no cloruro de calcio). Se repite la calcinación hasta constancia de peso, es decir, hasta que dos pesadas consecutivas no difieran en más de 0,0004 g *.

* La pesada debe ser rápida, pues el óxido de calcio, salvo que se haya calcinado a muy alta temperatura, es muy higroscópico. Es aconsejable emplear una balanza aperiódica, o bien, si se ha de utilizar una balanza analítica común, las pesas ya deben encontrarse en el platillo y efectuar solamente el ajuste final con el jinetillo o aplicar el método de pesada por oscilaciones. (*N. del T.*)

Se calcula el tanto por ciento de calcio en la muestra analizada. El factor para pasar de CaO a Ca es 0,714 69.

Otros métodos para la determinación de calcio se dan en la secc. *IV, 43*.

IV, 11. Determinación de magnesio, como fosfato amónico magnésico hexahidrato y como pirofosfato. — *Consideraciones generales.* A la solución ácida, fría, de sal de magnesio, se le agrega un exceso de fosfato diamónico y, después, un exceso de solución de amoníaco, a temperatura ambiente*, precipita fosfato amónico magnésico hexahidrato, $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$.

$$Mg^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} + 6\,H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$$

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O + 2\,NH_4Cl$$

Este precipitado tiene una solubilidad relativamente alta, unos 65 mg por litro a 10°C, en agua pura; pero es menos soluble en presencia de amoníaco y, por esto, se forma más lentamente que, por ejemplo, el sulfato de bario; en consecuencia, la solución debe dejarse en reposo por lo menos, durante varias horas, antes de filtrarla. El precipitado se lava con solución de amoníaco 1,5 *M*** (es decir 1 + 9) y se pesa como fosfato amónico magnésico hexahidrato, $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ o como pirofosfato de magnesio $Mg_2P_2O_7$.

Si se ha de pesar como hexahidrato, el precipitado se lava primero con alcohol, luego con éter y se pesa, después de permanecer a temperatura ambiente, durante unos 20 minutos (de preferencia en un desecador). Este método es de mediana exactitud y se da esta técnica, debido a las dificultades que presenta y al tiempo que requiere la calcinación del precipitado para transformarlo en pirofosfato.

Si se lo desea pesar como pirofosfato, el precipitado se calcina a temperatura alta (1100° C):

$$2\,MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + 7\,H_2O$$

Es dificultoso obtener un precipitado de composición correcta, $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ en una sola precipitación, debido a la coprecipitación de fosfatos de amonio y de magnesio; sin embargo, si se cumplen las condiciones experimentales establecidas y si se emplea una sal pura de magnesio, se forma un precipitado de composición definida. Si el precipitado se forma en presencia de concentraciones elevadas de sales de amonio, contiene

* La precipitación debe efectuarse a 15 - 30° C, para que no precipite el monohidrato, $MgNH_4PO_4 . H_2O$. El monohidrato se forma y es estable en soluciones a temperaturas superiores a 62° C; se transforma en el hexahidrato dejándolo en reposo unas 24 horas, a temperatura ambiente.

** Las solubilidades aproximadas expresadas en mg de $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ por litro, a temperatura ambiente, en soluciones de amoníaco de distintas concentraciones son, correlativamente 0,12 *M*, 12; 0,3 *M*, 6; 0,6 *M*, 3; 1,2 *M*, 1; 1,7 *M*, 0,8.

$Mg_3(PO_4)_2$ y/o $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$; el primero no cambia por calcinación y el segundo se transforma en metafosfato de magnesio. Si la precipitación se efectúa en presencia de concentraciones elevadas de sales de potasio o de sodio, el precipitado está contaminado con fosfato potásico (o sódico) magnésico. En consecuencia, cuando hay presente una gran cantidad de sales de amonio, potasio o sodio, debe efectuarse una reprecipitación. En forma general, siempre es preferible una reprecipitación, para obtener mejores resultados, por lo que se describirá la técnica de la doble precipitación. El precipitado es prácticamente insoluble en solución de amoníaco al 10 por ciento, motivo por el cual se emplea esta solución para el lavado.

Debe prestarse suma atención a la transformación del fosfato amónico magnésico en pirofosfato. El carbón debe quemarse a temperatura tan baja como sea posible, debido al peligro de que se reduzca el fosfato precipitado, si se lo calienta a alta temperatura, cuando aún queda carbón; si se emplea crisol de platino, el fósforo que se produce puede causar serios daños al crisol. Además, cuando el calentamiento es rápido, puede obtenerse un producto oscuro debido a que queda carbón, muy difícil de quemar. Por estos hechos, la carbonización del papel y la combustión del carbón deben efectuarse a temperatura lo más baja posible; en esta operación, la temperatura debe elevarse muy gradualmente. Algunos autores han recomendado, particularmente para principiantes, que se calcine el papel de filtro, por separado, del precipitado, para disminuir este inconveniente (secc. *II, 36 C*). Es preferible filtrar el precipitado por un crisol filtrante de porcelana porosa (por ejemplo, el modelo Selas) y calcinar en una mufla eléctrica a 1050 - 1150° C.

Técnica. A una solución neutra o ligeramente ácida (ácido clorhídrico) de un compuesto de magnesio, que contenga no más de 0,1 g de magnesio *, se acidifica con 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se diluye a 150 ml. Se agregan unas gotas de indicador rojo de metilo, a la solución fría y, después, 10 ml del reactivo fosfato diamónico, preparado recientemente (25 g de $(NH_4)_2HPO_4$ p. a. disuelto en 100 ml de agua). Entonces, se agrega, lentamente, solución de amoníaco puro, mientras se agita la solución hasta que el indicador vire a marillo. Debe evitarse rozar las paredes del vaso con el agitador **, porque donde ha habido contacto, se forma rápidamente un precipitado cristalino muy adherente. Se continúa agitando la solución durante 5 minutos, agregando eventualmente solución de amonía-

* Unos 0,6 g de sulfato de magnesio p. a., pesado al 0,1 mg, es una cantidad conveniente de sal de magnesio para esta determinación.

** Con cierta práctica, es preferible agitar y no emplear agitador cuando se agrega la solución de amoníaco. *(N. del T.)*.

co, gota a gota, para mantener amarilla la solución, y finalmente se agrega un exceso de 5 ml de solución concentrada de amoníaco. Se deja estar la solución en un lugar frío, durante, por lo menos, 4 horas o, de preferencia, hasta el día siguiente (unas 18-24 horas). El precipitado puede pesarse como $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ o como $Mg_2P_2O_7$.

Determinación, pesando $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$. — Se filtra por crisol filtrante de vidrio o de porcelana porosa, que ha sido lavado previamente con alcohol y éter, como se describirá más adelante. Se lava con pequeñas porciones de solución diluída de amoníaco (1 + 9; aproximadamente 1,5 *M*) hasta eliminación de cloruros, es decir, hasta que unos ml del filtrado, acidificado con ácido nítrico diluído, no dé enturbiamiento con solución de nitrato de plata. Entonces, se lava con tres porciones de 10 ml de alcohol puro (alcohol etílico de 95 %), se deja escurrir bien, después de cada lavado, para eliminar la mayor parte del agua que queda con el precipitado. Finalmente, se lava con cinco porciones de 5 ml de éter anhidro, dejando escurrir bien después de cada lavado. Se deja pasar, entonces, aire por el crisol durante 10 minutos, se frotan las paredes externas del crisol frío, con un repasador limpio y se lo deja estar, al aire o en un desecador, durante 20 minutos. Se pesa $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Determinación, pesando $Mg_2P_2O_7$. — Se filtra por crisol filtrante, poroso, de Selas, cuidando de extraer todo el precipitado del vaso y del agitador, se lava con solución fría de amoníaco 1,5 *M*, hasta eliminación de cloruros. Se seca el crisol filtrante en estufa, a 100 - 150°C, durante una hora y, a continuación, se lo calienta gradualmente en mufla eléctrica a 1000 - 1100° C, calcinándolo a constancia de peso. Si no se tuviera mufla eléctrica, se coloca el crisol filtrante de porcelana dentro de un crisol de níquel (Fig. 69) (o se emplea una cápsula de calcinación para crisol) y, después, se calienta gradualmente a alta temperatura, con mechero de Méker, Fisher u otro equivalente. Se calcina durante períodos de 25 - 30 minutos hasta que se alcance constancia de peso. Se pesa $Mg_2P_2O_7$.

También se puede, aunque menos satisfactoriamente, filtrar el precipitado por papel de filtro cuantitativo, lavar el precipitado en el filtro, con solución fría de amoníaco 1,5 *M*, hasta eliminación de cloruros, es decir, hasta que los lavados, acidificados con ácido nítrico, no den enturbiamiento con solución de nitrato de plata. Se seca el precipitado a 100° C y se coloca en un crisol de platino, previamente calcinado y pesado (1). Se carboniza lentamente el papel sin que arda, y se quema el carbón a temperatura lo más baja posible, con libre acceso de aire (se aumenta gradualmente la llama, pero sin que llegue a calentar

el crisol más que hasta el rojo sombra) y, después, se calcina en mufla eléctrica a 1050 - 1100° C hasta constancia de peso, o bien, menos conveniente, con mecheros de Méker o Fisher, para altas temperaturas.

Se calcula el tanto por ciento de magnesio en la muestra analizada. El factor para pasar de $Mg_2P_2O_7$ a Mg es 0,218 51.

Nota. Es suficiente, para principiantes, secar el filtro con el precipitado a 100°C, en una estufa, y calcinar el papel de filtro, por separado, del precipitado (secc. *II, 36 C*), a temperatura lo más baja posible, sin que el papel arda. Después que se haya quemado la materia carbonosa volátil, puede calcinarse fuertemente, con la tapa del crisol desplazada, dejando libre acceso de aire, hasta que el residuo quede lo más blanco posible. Se agrega la parte principal del precipitado y se calcina a constancia de peso, como se describió anteriormente.

Si se dispone de tiempo o si no se ha empleado una sal pura de magnesio y se sospecha que el precipitado no fuese lo suficientemente puro, se debe efectuar una segunda precipitación. Cuando se ha de reprecipitar, se recoge el primer precipitado en papel de filtro cuantitativo, empleándose una cantidad pequeña de solución de amoníaco 1,5 *M*, para pasar la mayor parte del precipitado al filtro. Se disuelve el precipitado en el filtro, con unos 50 ml de ácido clorhídrico, diluído (1 + 10), caliente, y se lava a fondo, el papel, con ácido clorhídrico muy diluído (1 + 100), caliente, recibiendo la disolución del precipitado y los lavados en el vaso empleado en la primera precipitación. Se diluye a 125 - 150 ml, se agregan unas gotas de indicador rojo metilo, 0,3 g de fosfato diamónico p. a. y, nuevamente, se precipita fosfato amónico magnésico, agregando, gota a gota, mientras se agita, solución concentrada de amoníaco (de preferencia, mediante bureta), hasta que la solución vire a amarillo y, entonces, se agrega 5 ml más de solución de amoníaco. Se deja durante, por lo menos, 4 horas o mejor, hasta el día siguiente (unas 18 - 24 horas). Como se describió anteriormente, se pesa el precipitado como $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ o como $Mg_2P_2O_7$.

Otros métodos para la determinación de magnesio, se exponen en la secc. *IV, 46*.

IV, 12. Determinación de níquel como níquel dimetilglioxima. — El ion níquel precipita agregando solución alcohólica de dimetilglioxima a una solución ligeramente ácida, caliente, de un compuesto de níquel y, después, agregando un débil exceso de solución de amoníaco. El precipitado se lava y se pesa, como níquel dimetilglioxima, después de secarlo a 100 - 120°C (secc. *I, 62 A*).

$$NiSO_4 + 2\,H.Dmg = Ni(Dmg)_2 + H_2SO_4$$
$$(H.Dmg) = \text{dimetilglioxima}$$

El precipitado es más soluble en ácidos minerales (aun con el que se produce por reacción en una solución neutra), en soluciones alcohólicas que contengan más de 50 por ciento de alcohol, en volumen, en agua caliente (0,6 mg por 100 ml) y en soluciones amoniacales concentradas de sales de cobalto; pero es escasamente soluble en solución diluída de amoníaco, en soluciones de sales de amonio y en soluciones diluídas de ácido acético-acetato de sodio. Cantidades excesivas de amoníaco, cobalto o cobre retardan la precipitación. En presencia de cobalto, manganeso o cinc se obtienen mejores resultados, agregando acetato de sodio o de amonio, cuando se va a precipitar níquel-dimetilglioxima (secc. *IV, 90 D*) ; pero en tal caso, la solución no debe contener hierro férrico.

La dimetilglioxima forma compuestos escasamente solubles, con paladio y platino, reduce las sales de oro a oro elemental, y con el hierro ferroso da complejos de color rojo. Estos cationes y también los del grupo del sulfuro de hidrógeno, no deben estar presentes en la precipitación del níquel. Para que no interfieran con este reactivo, los cationes hierro férrico, aluminio y cromo crómico se complejan con tartratos o citratos solubles.

La dimetilglioxima es poco soluble en agua y se la emplea en solución alcohólica al 1 por ciento (en alcohol puro o absoluto) ; 1 ml de esta solución es suficiente para precipitar 0,0025 gramos de níquel. Como ya se ha mencionado, el reactivo se agrega a la solución caliente, ligeramente acidificada, de una sal de níquel y la solución se alcaliza ligeramente. Esta técnica permite obtener un precipitado más fácil de filtrar que por precipitación directa en frío o de soluciones amoniacales. Debe emplearse tan sólo un ligero exceso del reactivo, pues la dimetilglioxima es poco soluble en agua o en alcohol muy diluído y podría precipitar; además, si se agrega un exceso muy grande por ejemplo (como para que el contenido de alcohol sobrepase el 50 %) aumenta apreciablemente la solubilidad de la níquel-dimetilglioxima.

Técnica. A. Determinación de níquel en una sal soluble de níquel. — Se pesa, al 0,1 mg, 0,3 - 0,4 g de sulfato de amonio y níquel, $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O$ puro (de preferencia p. a.*) y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml provisto de vidrio de reloj y varilla de vidrio (agitador). Se disuelve en agua, se agrega 5 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 1) y se diluye a a 200 ml. Se calienta a 70 - 80°C. Se agregan, un ligero exceso del reactivo dimetilglioxima (30 - 35 ml) y después, mientras se agita, gota a gota, solución diluída de amoníaco hasta que se

* De emplear otra sal soluble de níquel, debe tomarse una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 0,05 g de níquel.

forma el precipitado y, entonces, un pequeño volumen en exceso (también, para efectuar la precipitación, pueden emplearse 3 - 4 g de acetato de sodio)*. Se deja en bañomaría, durante 20 - 30 minutos, y cuando el precipitado rojo ha sedimentado, se comprueba si se ha agregado cantidad suficiente del reactivo, investigando níquel, con solución de dimetilglioxima, en la solución que sobrenada. Se deja el precipitado, en reposo, en frío, durante 1 hora. Se filtra por crisol filtrante de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa que previamente se calienta a 110 - 120° C, se deja enfriar en un desecador y se lo tara. Se lava con agua fría, hasta eliminación de cloruros y se seca, a 100 - 120° C, durante 45 - 60 minutos. Se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite el secado hasta constancia de peso. Se pesa $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$. El factor, para pasar de $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ a Ni, es 0,2032.

Se calcula el tanto por ciento de níquel en la muestra analizada.

B. Determinación de níquel en acero al níquel. — Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,5 g de virutas de torno o de taladro del acero al níquel** o una cantidad de muestra que contenga 0,03 - 0,04 g de níquel, y se pasa a un vaso de precipitados de 100 - 150 ml o a una cápsula de porcelana; se disuelve en el menor volumen de ácido clorhídrico concentrado (unos 20 ml), se hierve y se hacen agregados sucesivos de ácido nítrico concentrado (unos 5 ml) para oxidar todo el hierro a férrico. Se diluye con un poco de agua, se filtra, si fuera necesario, para eliminar el residuo insoluble y se lava el filtro con agua caliente; se diluye el filtrado (o directamente la solución del ataque) a 250 ml, en un vaso de precipitados de 400 ml. Se agrega 5 g de ácido cítrico o tartárico, se neutraliza con solución diluída de amoníaco*** y se acidula (al tornasol) con ácido clorhídrico. Se calienta la solución a 60 - 80°C, se agrega un ligero exceso de solución alcohólica de dimetilglioxima al 1 por ciento (25 - 30 ml) e inmediatamente solución diluída de amoníaco, hasta que la solución tenga un ligero exceso de amoníaco; se agita bien y se deja en bañomaría durante 20 - 30 minutos. Se deja estar, la solución, a temperatura ambiente por lo menos 1 hora, para que se enfríe. Se filtra el precipitado por crisol filtrante, previa-

* No se puede efectuar el método del acetato de sodio en presencia de hierro férrico; el hierro ferroso no interfiere.

** Es apropiada la muestra Ridsdale's "Nickel Steel. Nº 22 a" (una de las Analysed Samples for Students) o la "Nickel Steel, Nº 222" (una British Chemical Standard) del Bureau of Analysed Samples. Ambos aceros contienen aproximadamente 4 por ciento de níquel.

*** Si se produce precipitado o si la solución no es límpida cuando se la hace amoniacal, debe agregarse más ácido tartárico o cítrico, hasta que la solución quede perfectamente límpida, después de agregar solución diluída de amoníaco. Cualquier residuo insoluble, se filtra y lava con agua caliente que contenga una cantidad pequeña de solución de amoníaco y de ácido tartárico.

mente pesado; se comprueba si se ha agregado cantidad suficiente de reactivo, investigando níquel en el filtrado, con solución de dimetilglioxima y se lava el precipitado con agua fría hasta eliminación de cloruros. Se seca el precipitado a 110-120° C, durante 45 - 60 minutos y se pesa $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$.

Otros métodos para la determinación de níquel, se exponen en la secc. *IV*, *32*.

ANALISIS GRAVIMÉTRICO SISTEMATICO

IV, 13. Consideraciones generales. — En las secciones que figuran a continuación se expone una breve reseña de métodos escogidos, para determinaciones gravimétricas de ciertos elementos y radicales *.

El orden que se ha creído conveniente, para tratar los diversos elementos y radicales, de acuerdo con la obra de Hillebrand y Lundell, es el siguiente:

a) Cationes que precipitan con sulfuro de hidrógeno en solución ácida: plomo, plata mercurio, bismuto, cadmio, cobre, arsénico, antimonio, estaño, molibdeno, selenio, telurio, oro, paladio, platino (y talio). Los sulfuros de plomo, plata, mercurio, bismuto, cadmio, cobre y paladio no son solubles en ácidos no oxidantes, de concentración mediana, ni en soluciones de sulfuros alcalinos.

b) Cationes que precipitan con sulfuro de hidrógeno en solución alcalina (o con sulfuro de amonio) : aluminio, berilio, cromo, hierro, níquel, cobalto, cinc, manganeso, vanadio, uranio, torio, cerio, titanio, circonio, talio. Los sulfuros de hierro, níquel, cobalto, cinc, manganeso, vanadio, uranio y talio son solubles en ácidos; los elementos restantes de este grupo, aluminio, cromo, berilio, torio, cerio, circonio y titanio, dan hidróxidos o compuestos básicos escasamente solubles.

c) Cationes alcalino-térreos: calcio, estroncio, bario, y magnesio.

d) Cationes alcalinos: sodio, potasio y litio, y, además, el amonio.

---

* Estos métodos son suficientes para los estudiantes, durante todo el período de aprendizaje, pero, para un estudio más completo con prácticas más avanzadas, en particular, para aquellas técnicas que, por limitación de espacio, se han dado en forma resumida, debe recurrirse a obras especializadas, tales como: W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis* (J. Wiley, 1953); G. E. F. Lundell y J. I. Hoffman, *Outlines of Methods of Chemical Analysis* (J. Wiley, 1938); J. W. Mellor y H. V. Thompson, *A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis* (C. Griffin, 1938); G. E. F. Lundell, J. I. Hofmann y H. A. Bright, *Chemical Analysis of Iron and Steel* (J. Wiley, 1931); W. W. Scott y N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. I (D. Van Nostrand Co.; The Technical Press, 1939); H. H. Willard y H. Diehl, *Advanced Quantitative Analysis* (Van Nostrand, 1943); R. Fresenius y G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie* (Julius Springer, Berlin, 1940-1950; esta obra es incompleta).

e) Tungsteno.

f) Los aniones, en el orden siguiente: cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato, cianuro, fluoruro, clorato, perclorato, yodato, sulfato, sulfuro, sulfito, tiosulfato, fosfato, fosfito, hipofosfito, oxalato, borato, silicato, fluosilicato, ferrocianuro, ferricianuro, nitrito, nitrato y carbonato.

PLOMO

IV, 14.

Consideraciones generales. — El plomo puede determinarse de las formas siguientes:

A. Como sulfato de plomo, $PbSO_4$. — En esta forma, es posible separar plomo de muchos elementos cuyos sulfatos son solubles. Interfieren, en mayor o menor grado, el calcio, estroncio, bario, mercurio, tungsteno, plata, bismuto, antimonio y sílice. Los ácidos clorhídrico y nítrico aumentan la solubilidad del sulfato de plomo, motivo por el cual debe eliminárselos, si se hallan presentes, evaporando la solución, dos veces, con ácido sulfúrico, hasta que se desprendan vapores densos, blancos. El sulfato de plomo es poco soluble en ácido sulfúrico de mediana concentración, aunque, en ácido muy diluído, la solubilidad es menor que en agua (0,0040 g/l a 18°C), debido al efecto del ion común; el sulfato de plomo es escasamente soluble en alcohol. Como solución de lavado puede emplearse ácido sulfúrico diluído, saturado con sulfato de plomo, a temperatura ambiente.

El sulfato de plomo se reduce, fácilmente, si se lo calienta, al rojo, con materia carbonosa y se pierde plomo por volatilización; por esto es aconsejable filtrar el sulfato de plomo por crisol filtrante y secarlo a 500 - 600° C, en mufla eléctrica.

B. Como cromato de plomo, $PbCrO_4$. — Esta determinación es más exacta que la *A*, pero su empleo está limitado debido a que hay otros cromatos poco solubles.

C. Como molibdato de plomo, $PbMoO_4$. — Es un método excelente, puesto que el precipitado tiene un peso molecular elevado, es menos soluble que el sulfato y su composición no se modifica por calcinación.

D. Como plomo salicilaldoxima, $Pb(C_7H_5O_2N)$. — Puede precipitarse plomo en solución fuertemente amoniacal (*p*H 9,3 o mayor) con salicilaldoxima, como el complejo plomo salicilaldoxima, $Pb(C_7H_5O_2N)$; deben separarse, previamente, los cationes cobre, níquel, cobalto, bismuto, hierro, magnesio, mangane-

so y mercurio cuyos salicilaldoximatos no son lo suficientemente solubles en solución amoniacal (secc. *I, 62 E*).

E. Como yodato de plomo, $Pb(IO_3)_2$. — El yodato de plomo es escasamente soluble en ácido nítrico muy diluído, lo que permite su empleo en la determinación gravimétrica y volumétrica de plomo. En esta forma se lo puede separar de cantidades pequeñas de aluminio, manganeso, cinc, cadmio, calcio, estroncio y magnesio; en concentraciones medianas o elevadas interfieren los cationes siguientes: titanio, circonio, torio, plata, mercurio, hierro y bismuto.

F. Como dióxido de plomo. — Este excelente método electrolítico se decribe en la secc. *IV, 79.*

A. Determinación de plomo como sulfato de plomo. — *Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,3 g de la sal de plomo * y se disuelve, en una cápsula de porcelana de 10 cm de diámetro, con unos 20 ml de agua; se agrega 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, puro; se evapora, tanto como sea posible, a bañomaría y, después, sobre baño de arena, tela metálica con amianto o sobre plancha, a baja temperatura, hasta que se desprendan densos vapores blancos de ácido sulfúrico. Así, se elimina totalmente el ácido nítrico y se transforma la sal de plomo en sulfato **. Se deja enfriar, se diluye (con cuidado) con 40 ml de agua (la solución final debe contener unos 4 ml de ácido sulfúrico concentrado por cada 100 ml), se mezcla bien y se deja estar, por lo menos, durante 1 hora. Se filtra el precipitado de sulfato de plomo por crisol filtrante de Gooch, de porcelana o de sílice, o bien por crisol filtrante de porcelana porosa previamente tarado. Se lava el precipitado, tres veces, con ácido sulfúrico al 3 por ciento (en volumen), saturado con sulfato de plomo (secc. *IV, 57 A*). Se seca el crisol con su contenido a 100° C, durante 1 hora, se lo coloca dentro de un crisol de níquel (Fig. 69) y se calienta gradualmente hasta el rojo sombra (500 - 600° C), hasta constancia de peso. También, se puede filtrar, el precipitado, por crisol filtrante de vidrio o de porcelana porosa, y lavar con la solución ya indicada, o bien con alcohol puro hasta eliminación de sulfato (1) y, entonces, secar a 130°C, hasta constancia de peso. Se pesa $PbSO_4$ ***.

Se calcula el tanto por ciento de plomo en la muestra analizada.

---

* Es apropiado para la práctica, el nitrato de plomo p. a. Si la muestra es insoluble en agua, se la disuelve con la menor cantidad posible de ácido nítrico.

** Para trabajos que requieren una gran exactitud, se deja enfriar la cápsula, se lavan las paredes con chorro de agua, para reunir el precipitado en el fondo y se repite la evaporación.

*** Los factores de transformación para las distintas determinaciones gravimétricas figuran en el Apéndice (secc. *A, 2*).

Nota. 1. Para efectuar una pesada rápida del sulfato de plomo, después de lavar con alcohol, se lava con volúmenes pequeños de éter anhidro, y el precipitado se seca por succión, durante 10 minutos. Las paredes externas del crisol se frotan con un paño limpio, de lino, se deja el crisol, en el desecador, durante 10 minutos y se pesa.

B. Determinación de plomo como cromato de plomo. — Técnica. (secc. *III, 109*). Se pesa 0,3 g de la sal de plomo (1), se disuelve en 150 ml de agua y se agrega ácido acético diluído hasta que la solución sea francamente ácida. Se lleva a ebullición, se agrega con pipeta, solución de cromato de potasio al 4 por ciento, en ligero exceso (son suficientes unos 10 ml). Se hace hervir suavemente, durante 5 - 10 minutos (o hasta que el precipitado sedimente); la solución sobrenadante debe ser de color amarillo débil. Se filtra por crisol filtrante de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa; se lava a fondo con solución diluída de acetato de sodio o con agua caliente. Se seca a 120° C hasta constancia de peso. Se pesa $PbCrO_4$.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede usarse nitrato de plomo p.a. Si la solución es neutra o alcalina, se agrega ácido acético hasta reacción francamente ácida. Si la solución contiene ácido nítrico, se agrega una cantidad suficiente de acetato de sodio (5-10 g) para neutralizar el ácido nítrico, quedando ácido acético libre.

C. Determinación de plomo como molibdato de plomo. — Técnica. Se pesa 0,3 g de la sal de plomo, se disuelve en 200 ml de agua y se agrega 4 gotas de ácido nítrico concentrado. Se calienta hasta ebullición y se agrega, lentamente, mediante bureta o pipeta, mientras se agita, solución acuosa de molibdato de amonio al 2,5 por ciento. Cuando se considera que la precipitación ha terminado, se hace hervir durante 1 minuto, se deja que sedimente el precipitado y se agrega unas gotas del reactivo precipitante, a la solución que sobrenada. Si se forma precipitado, se repite la operación hasta que haya un *ligero* exceso de molibdato de amonio. Cuando se ha agregado suficiente cantidad de molibdato de amonio, se agrega, gota a gota, solución diluída de amoníaco (1 + 2), hasta que la solución sea neutra o ligeramente alcalina, al tornasol. Se acidifica con unas gotas de ácido acético y se deja en reposo durante unos minutos. Se decanta la solución sobrenadante, filtrándola por crisol filtrante, previamente tarado, de porcelana o de sílice (Vitreosil), y se lava el precipitado 3 ó 4 veces, por decantación, con porciones de 75 ml de solución de nitrato de amonio al 2 por ciento. Se pasa, el precipitado, al filtro y se lava, hasta que los lavados no den reacción de molibdato (no se forma pre-

cipitado pardo, con solución de ferrocianuro de potasio). Se coloca el crisol filtrante en un crisol de níquel (Fig. 69) o en una cápsula para calcinación de crisoles, y se calienta gradualmente hasta el rojo sombra, y se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos; se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite el calentamiento hasta constancia de peso. Se pesa $PbMoO_4$.

D. Determinación de plomo como plomo salicilaldoxima.— Técnica. A una solución (25 ml) de nitrato de plomo o de acetato de plomo, que contenga aproximadamente 0,1 g de plomo, se agrega 10 ml de una solución recién preparada de salicilaldoxima, al 1 por ciento (para su preparación, ver en la secc. *I, G 2 E*), se diluye a 50 ml y se agrega 12,5 ml de solución concentrada de amoníaco. Se agita el precipitado, a intervalos frecuentes, durante 1 hora y se lo deja sedimentar. Se decanta la solución sobrenadante y se la filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (porosidad nº 4); se lava el precipitado por decantación, hasta eliminación de salicilaldoxima (que se reconoce porque no da color con solución de cloruro férrico), se seca a 105° C, durante 1 hora, y se pesa $Pb(C_7H_5O_2N)$.

E. Determinación de plomo como yodato de plomo.— Técnica. La solución puede contener 0,3 g de plomo (1) y debe de ser, preferentemente, neutra; se la diluye a 150 ml. Se agrega 4 ml de ácido nítrico concentrado, se calienta hasta ebullición y se agrega, lentamente, mientras se agita, 25 - 30 ml de solución de ácido yódico al 6 por ciento, continuándose la agitación durante 2 minutos más después del agregado del ácido yódico; se mantiene a 60 - 70° C, durante 30 minutos. Se enfría a temperatura ambiente, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (porosidad nº 3), se lava el precipitado con 75 ml de una solución de lavado, que contenga, en volumen, 1 parte de ácido yódico al 0,2 por ciento y 1 parte de ácido nítrico al 1 por ciento, después con tres porciones de 2 ml de agua enfriada con hielo y, finalmente, dos veces con un volumen pequeño de acetona anhidra. Se hace pasar aire por el precipitado (aspirando con trompa de agua) durante 5 minutos. Se seca a 140° C, hasta constancia de peso (1 hora). Se pesa $Pb(IO_3)_2$.

El plomo puede determinarse *volumétricamente* empleando el precipitado de yodato de plomo en la forma siguiente: Se disuelve el precipitado en solución caliente de hidróxido de sodio al 10 por ciento (2), y se lava el filtro con solución de hidróxido de sodio al 2 por ciento. Se enfría la solución, se agregan 4 g de yoduro de potasio puro y, después, un gran exceso de ácido clorhídrico concentrado, y se titula con solución de tiosulfato de sodio 0,1 *N*.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse alrededor de 0,45 g, pesado al 0,1 mg, de nitrato de plomo p.a.

2. No es práctico disolver directamente el yodato de plomo con ácido clorhídrico, debido a la formación de una capa protectora de cloruro de plomo.

PLATA

IV, 15.

Consideraciones generales. — Este catión se determina comúnmente como cloruro de plata, Ag Cl. La teoría de este método ya se ha descrito en la secc. *IV*, 5. En esta determinación interfieren los cationes plomo, cobre cuproso, paladio paladioso, mercurio mercurioso y talio talioso, y los aniones cianuro y tiosulfato. Si en la solución hay mercurio mercurioso, cobre cuproso, talio talioso, debe oxidarse con ácido nítrico concentrado, antes de precipitar plata; en esta forma, se eliminan también los cianuros y tiosulfatos. En presencia de plomo la solución debe diluirse, de modo que no contenga más de 0,25 g de la muestra sólida, en 200 ml, y el ácido clorhídrico, para la precipitación, debe agregarse muy lentamente.

La plata también puede determinarse electrolíticamente; la técnica se expone en la secc. *IV, 83*.

Determinación de plata como cloruro. — *Técnica.* La solución (200 ml) debe contener alrededor de 0,1 g de plata (1) y aproximadamente 1 por ciento en volumen de ácido nítrico. Se calienta a unos 70° C y se agrega, lentamente, mientras se agita ácido clorhídrico puro, aproximadamente, 0,2 *N*, hasta que no se produzca más precipitado; debe evitarse un gran exceso de ácido y no exponer el precipitado a una luz demasiado intensa. Se calienta hasta que sedimente el precipitado; se enfría a unos 25° C y se investiga plata en la solución sobrenadante, con unas gotas de ácido clorhídrico, para comprobar que se agregó cantidad suficiente del reactivo precipitante. Se deja que el precipitado sedimente en un lugar oscuro, durante varias horas o, de preferencia, hasta el día siguiente; se filtra la solución sobrenadante por crisol filtrante, de peso conocido, de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, se lava el precipitado por decantación con ácido nítrico 0,1 *N*, se pasa el precipitado al crisol y se continúa lavando con ácido nítrico 0,01 *N*, hasta eliminación de cloruro. Se seca el precipitado primero a 100° C y, después, a 130 - 150° C; se deja enfriar en un desecador y se

pesa. Se repite el calentamiento, etc., hasta obtener constancia de peso (2). Se pesa AgCl.

Notas. 1. En esta práctica puede usarse 0,2 g de nitrato de plata para análisis.

2. Ver nota al pie en la secc. *IV, 5.*

MERCURIO

IV, 16.

Consideraciones generales. — El mercurio puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como sulfuro mercúrico, HgS. — La precipitación de mercurio como sulfuro mercúrico, en solución de ácido clorhídrico, con sulfuro de hidrógeno, es un método exacto, en ausencia de cobre, cadmio, estaño, cinc y talio. Si no se cumplen estrictamente las condiciones experimentales que se detallan más adelante, el precipitado puede contaminarse con una cantidad pequeña de azufre, que debe eliminarse luego por extracción con disulfuro de carbono. No debe haber oxidantes (ácido nítrico, cloro, cloruro férrico, etc.).

B. Como mercuritiocianato de cinc, $Zn[Hg(SCN)_4]$. — Este método se basa en la precipitación de mercurio mercúrico, en soluciones neutras o ácidas, como mercuritiocianato de cinc, con una solución que contenga 39 g de tiocianato de amonio y 29 g de sulfato de cinc, por litro. Para que la precipitación sea cuantitativa, no debe haber más de 5 por ciento de ácido libre en la solución, antes de la adición del reactivo precipitante. Si hay una cantidad mayor de ácido, debe neutralizarse con solución de hidróxido de potasio y no de amoníaco, porque una cantidad excesiva de sales de amonio aumenta la solubilidad del precipitado. No debe haber cationes cadmio, cobalto, cobre, bismuto, manganeso y mercurio mercurioso, puesto que dan tiocianatos insolubles con el reactivo precipitante; cantidades pequeñas de níquel no interfieren.

C. Como mercuriyoduro de cobre etilendiamina, $[Cu\,en_2][HgI_4]$, *método de la etilendiamina.* — Es un método rápido para la determinación de mercurio, pero interfieren muchos cationes.

Para las consideraciones generales ver la secc. *I, 62-O.*

D. Como para-peryodato mercúrico, $Hg_5(IO_6)_2$. — El mercurio puede determinarse precipitándolo con peryodato de sodio,

como para-peryodato mercúrico, $Hg_5(IO_6)_2$; no interfieren cantidades pequeñas de cobre, cadmio, aluminio, níquel, cinc y magnesio; pero no debe haber hierro, porque precipita como peryodato férrico. Cuando la solución contiene cloruros u otros halogenuros, la precipitación del mercurio no es cuantitativa. La acidez máxima, para una precipitación cuantitativa, es de 0,15 *N*, para ácido nítrico y 0,1 *N* para ácido sulfúrico, pero con estas concentraciones de ácido se requiere un gran exceso de peryodato.

A. Determinación de mercurio como sulfuro mercúrico. — *Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 0,15 g de la sal mercúrica (1), se disuelve en 100 ml de agua, y se agrega unos ml de ácido clorhídrico diluído. Se satura la solución con sulfuro de hidrógeno, purificado por lavado (2), se deja que el precipitado sedimente y se filtra por crisol filtrante de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa. Se lava el precipitado con agua fría (3) y se pesa HgS, después de haberlo secado a 105 - 110° C (4).

Notas. 1. Puede usarse una muestra de cloruro mercúrico p.a. La solución no debe contener más de 0,1 g de mercurio mercúrico por cada 100 ml, y debe estar libre de oxidantes.

2. El color del precipitado de sulfuro mercúrico se torna negro, tan pronto como la solución está saturada con el gas.

3. Si se sospecha que hay azufre, se lava el precipitado con agua caliente, alcohol, disulfuro de carbono o alcohol-éter y, después, se seca a 105 - 110°C.

4. Un método rápido para pesar el precipitado consiste en filtrarlo por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa; después de lavar el sulfuro mercúrico con agua fría, se lava cinco o seis veces con alcohol puro y se prosigue, varias veces más, con volúmenes pequeños de éter anhidro y, finalmente, se succiona el precipitado seco, mediante trompa de agua, durante 10 minutos. Se frotan, con un paño limpio (repasador), las paredes externas del crisol y se lo deja en un desecador, al vacío, durante 10 minutos. Se pesa HgS.

B. Determinación de mercurio como mercuritiocianato de cinc. — *Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,2 g de la sal mercúrica (cloruro mercúrico p.a.), se pasa a un vaso de precipitados de 250 ml y se disuelve en 100 ml de agua fría que contenga 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Se agrega 25 ml de la solución de tiocianato de amonio —sulfato de cinc (ver *Consideraciones generales*). Se agita fuertemente, durante 2 - 3 minutos, con una varilla de vidrio (agitador), previamente humedecida, pero evitando tocar las paredes del vaso. La solución límpida inicial, se enturbia gradualmente, durante la agita-

ción, formándose lentamente un precipitado blanco cristalino. Se deja en reposo durante 2 horas, por lo menos. Se filtra el precipitado por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa previamente tarado; se pasa el precipitado al crisol, mediante una solución de lavado que contenga 5 ml del reactivo precipitante en 450 ml de agua (el precipitado es ligeramente soluble en agua, pero prácticamente insoluble en la solución de lavado). Finalmente, se lava cinco veces, el precipitado, con la solución de lavado y, después, una vez más, con un poco de agua para eliminar la solución de lavado. Se seca el crisol, con el precipitado, en una estufa eléctrica, que se mantiene a 105 ± 2° C, hasta constancia de peso. Se pesa como $Zn[Hg(SCN)_4]$.

C. Determinación de mercurio por el método de la etilendiamina. — Técnica. La solución neutra o ligeramente amoniacal, de un volumen de 80 - 500 ml, no debe contener más de 0,2 g de mercurio. Se trata con un exceso de KI (2 - 3 g) en solución al 2 por ciento, se calienta casi a ebullición y se precipita con solución etilendiamina $[Cu\,en_2](NO_3)_2$ o del sulfato correspondiente, (secc. *I, 62-O*). Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra el complejo cristalino azul-violeta oscuro de $[Cu\,en_2][HgI_4]$ por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, previamente tarado. Se lava de tres a seis veces con una solución que contenga 0,2 g de KI y 0,2 g de $[Cu\,en_2](NO_3)_2 . 2\,H_2O$ (o del sulfato correspondiente) en 200 ml de agua. Para eliminar el agua que queda con el precipitado, se lava tres o cuatro veces con porciones de 2 ml de alcohol de 95 por ciento, y finalmente, tres o cuatro veces con porciones de 2 ml de éter anhidro. Se succiona el precipitado seco, con la trompa de agua, durante 10 minutos y luego se seca el precipitado durante 10 minutos (hasta constancia de peso), en un desecador al vacío. Se pesa $[Cu\,en_2][HgI_4]$.

Para la determinación de mercurio en solución de agua regia (hasta 0,3 g de mercurio en 100 - 200 ml) se alcaliza ligeramente con solución de amoníaco, se agrega un gran exceso de yoduro de potasio (es decir, 3 - 4 g de KI en solución, al 2 por ciento), se calienta a ebullición y se precipita en la forma que se ha indicado. Cuando ya se ha terminado la precipitación, se diluye con agua destilada (un cuarto del volumen total), se deja enfriar lentamente a temperatura ambiente y se prosigue la determinación como se ha descrito.

D. Determinación de mercurio como para-peryodato de mercurio.—Técnica. Como práctica de esta determinación, se disuelve en ácido nítrico de densidad 1,2, alrededor de 0,2 g de mercurio p. a., pesado al 0,1 mg, y se evapora la solución a sequedad. Se disuelve en 150 ml de ácido nítrico 0,15 *N* o de ácido

sulfúrico 0,1 *N*; se calienta a ebullición y se agrega lentamente, mientras se agita, una solución que contenga 2 g de peryodato de sodio o de potasio en 50 ml de agua. Se deja enfriar, se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, se lava con agua caliente y se seca a 100° C, hasta constancia de peso. Se pesa $Hg_5(IO_6)_2$.

También puede determinarse, el mercurio, *volumétricamente*, en la forma siguiente. Se pasa el precipitado, cuantitativamente (para los detalles experimentales, ver secc. *IV, 32 D*), a un frasco de Erlenmeyer para filtraciones al vacío; se agrega una solución que contenga 2 - 3 g de yoduro de potasio puro en 10 - 15 ml de agua y se agita hasta que el peryodato se haya disuelto. Se acidifica con 10 ml de ácido clorhídrico 2 *N* y se titula el yodo liberado, con tiosulfato de sodio 0,1 *N*, empleando almidón como indicador. La reacción que corresponde a la titulación es *:

$$Hg_5(IO_6)_2 + 34\,KI + 24\,HCl = 5\,K_2[HgI_4] + 8\,I_2 + 24\,KCl + 12\,H_2O$$

BISMUTO

IV, 17.

Consideraciones generales. — El bismuto puede determinarse satisfactoriamente de las siguientes maneras:

A. Como oxiyoduro de bismuto. — La solución fría de bismuto, ligeramente acidificada con ácido nítrico, se trata con un exceso de yoduro de potasio, formándose BiI_3 y, también, algo de $K[BiI_4]$:

$$Bi(NO_3)_3 + 3\,KI = BiI_3 + 3\,KNO_3$$
$$Bi^{+++} + 3I^- \rightleftharpoons BiI_3$$
$$Bi^{+++} + 4I^- \rightleftharpoons BiI_4$$
$$BiI_3 + KI = [K\,BiI_4]$$

Diluyendo e hirviendo, se forma oxiyoduro, que se pesa como tal después de secado

$$\underset{\text{(negro)}}{BiI_3} + H_2O = BiOI + 2\,HI$$
$$\underset{\text{(amarillo)}}{K[BiI_4]} + H_2O = BiOI + KI + 2\,HI$$

Debe evitarse el empleo de un gran exceso de yoduro de

---

*

$$IO_6^{5-} + 12\,H^+ + 7\,\varepsilon \rightleftharpoons 6\,H_2O + I^\circ$$
$$7 \times \quad I^- \rightleftharpoons I^\circ + \varepsilon$$
$$\overline{IO_6^{5-} + 12\,H^+ + I^- \rightleftharpoons 6\,H_2O + 4\,I_2}$$

(N. del T.)

potasio, puesto que la sal compleja se hidroliza más difícilmente que el triyoduro. Éste es un método excelente, porque el oxiyoduro es un precipitado muy conveniente para filtrar y pesar.

B. Como pirogalato de bismuto, Bi $(C_6H_3O_3)$. — La precipitación de bismuto con pirogalol * es cuantitativa, si la acidez (de ácidos clorhídrico, sulfúrico o nítrico) no excede de 0,1 *N*. Es un método excelente para la determinación de bismuto en presencia de plomo, cadmio y cinc. No debe haber antimonio, pues forma un compuesto similar.

C. Como óxido de bismuto, Bi_2O_3, *después de precipitado como complejo del cupferrón.* — El bismuto en solución de ácido clorhídrico o nítrico se precipita con cupferrón (secc. *I, 62 B*) y el precipitado se transforma, por calcinación, en Bi_2O_3, que se pesa como tal. Mediante este procedimiento puede separarse bismuto de los cationes cadmio, plomo, arsénico, mercurio, antimonio y cinc.

D. Como "oxinato" de bismuto, $Bi(C_9H_6ON)_3$. — En este método se emplea oxina como reactivo precipitante. Para conocer las ventajas y limitaciones en el empleo de este reactivo de tan amplias aplicaciones, véase la secc. *I, 62 C.* No debe haber halogenuros, porque pueden precipitar compuestos de la fórmula general $(C_9H_7ON)HBiX_4$ (donde X = halógeno).

E. Como fosfato de bismuto, $BiPO_4$. — La precipitación de bismuto como fosfato es un buen método para su determinación. En condiciones experimentales correctas, se obtiene un precipitado cristalino denso, que puede filtrarse por crisol filtrante de porcelana porosa, calcinar y pesar $BiPO_4$. Mediante este procedimiento puede separarse bismuto de los cationes: plata, cobre, cadmio, mercurio y de los cationes de los grupos del aluminio, cinc y calcio.

F. Como bismuto metálico. — La determinación electrolítica del bismuto se describe en la secc. *IV, 85.*

A. Determinación de bismuto como oxiyoduro. — Técnica. La solución fría de nitrato de bismuto, que contenga 0,1 - 0,15 g de bismuto (1), debe ser ligeramente ácida (2) y de un volumen de unos 20 ml. Se agrega lentamente, mientras se agita, yoduro de potasio finamente pulverizado, hasta que la solución que sobrenada sobre el precipitado negro de triyoduro de bismuto, se coloree de amarillo (debido al $K[BiI_4]$). Se diluye a 200 ml, con agua a ebullición y se hierve durante unos minutos. El triyoduro negro se transforma en el precipitado de color cobre

* 1, 2, 3 bencenotriol o v-trihidroxibenceno, (*N. del T.*)

del oxiyoduro. La solución sobrenadante debe quedar incolora; si la solución fuera amarilla, se agrega 100 ml más de agua y se prosigue la ebullición hasta que se decolore. Se agregan unas gotas de indicador heliantina y solución de acetato de sodio (25 g por litro), mediante bureta, hasta que la solución sea neutra; se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, previamente tarado; se lava con agua caliente y se seca a 105 - 110° C, hasta constancia de peso. Se pesa BiOI.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, puede emplearse una solución obtenida disolviendo en el menor volumen posible de ácido nítrico (1 + 4), aproximadamente 0,15 g, pesado al 0,1 mg, de bismuto puro.

2. La solución no debe contener cloruro ni bromuro. Si la solución fuera fuertemente ácida (ácido nítrico), se la evapora a sequedad, a bañomaría, y se disuelve el residuo en un volumen pequeño de ácido nítrico diluído.

B. Determinación de bismuto como pirogalato de bismuto. — Técnica. La solución (150 ml) debe ser débilmente ácida (ácido nítrico) y contener 0,1 - 0,2 g de bismuto. Se trata la solución con solución diluída de amoníaco, hasta obtener un enturbiamiento permanente; se agrega, con cuidado, por porciones pequeñas, ácido nítrico diluído, hasta que la solución quede límpida. Se calienta a ebullición y se agrega un ligero exceso de solución de pirogalol puro (secc. *I, 62 N*), en agua libre de aire (recién hervida). Se forma de inmediato un precipitado fino, cristalino, de color amarillo. Se hierve durante unos minutos. Se comprueba si se ha agregado cantidad suficiente del reactivo precipitante, agregando a la solución que sobrenada, una cantidad pequeña de solución de pirogalol, se diluye algo y, después que el precipitado ha sedimentado, se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, previamente pesado. Se lava con ácido nítrico 0,05 *N* y, finalmente, con agua. Se seca hasta constancia de peso, a 105°C. Se pesa $Bi(C_6H_3O_3)$.

También se recomienda el método siguiente: Se agrega 1 g de pirogalol a la solución (150 ml) que contenga alrededor de 0,1 g de bismuto, y se calienta hasta 70° C. Se agrega, gota a gota, solución de amoníaco 0,5 *N*, hasta que se forme un enturbiamiento permanente. Se calienta la solución resultante hasta ebullición, se agregan 2 gotas de indicador azul de timol y más solución de amoníaco, hasta que la solución sea alcalina. Se calienta a bañomaría, durante 10 minutos, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, se lava y se seca a 105° C, hasta constancia de peso. Se pesa $Bi(C_6H_3O_3)$.

C. Determinación de bismuto como óxido de bismuto, después de precipitado como complejo del cupferrón. — Técnica. Se trata la solución acuosa de nitrato de bismuto (200 ml) con solución acuosa, recién preparada, de cupferrón al 6 por ciento, hasta que contenga, de cupferrón, por lo menos, tres veces el peso de bismuto. Se calienta la solución a ebullición, se agrega solución de amoníaco hasta que sea alcalina al tornasol, y luego, ácido nítrico diluído, hasta que sea ácida. Se filtra el precipitado por papel de filtro cuantitativo y se lava con solución de cupferrón al 0,1 por ciento, que contenga unas gotas de ácido nítrico diluído. Se calcina en un crisol, en la forma corriente (secc. *II, 36*) y, finalmente, con libre acceso de aire, a toda llama de un mechero de Bunsen, hasta constancia de peso. Se pesa Bi_2O_3.

D. Determinación de bismuto con "oxina". — Técnica. La solución de nitrato de bismuto (100 ml) debe contener una cantidad suficiente de ácido tartárico como para evitar que precipite al alcalizar. Se agregan 1 - 2 gotas de solución de fenolftaleína y, después, solución diluída de amoníaco, hasta que el indicador vire a rosado. Se acidifica con ácido acético y se agrega 1 - 2 g de acetato de amonio o de sodio por cada 0,05 g de bismuto que se espera obtener. Se calienta hasta 60 - 70° C, se agrega rápidamente una solución alcohólica saturada de oxina (un exceso no perjudica) ; se calienta hasta casi ebullición, y se deja enfriar. Se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con agua caliente y se seca a 130 - 140° centígrados hasta constancia de peso. Se pesa $Bi(C_9H_6ON)_3$.

E. Determinación de bismuto como fosfato. — Técnica. La solución (100 ml) de hasta 0,1 g de bismuto, no debe contener cloruro. Se agrega solución concentrada de amoníaco hasta que se forme un ligero precipitado persistente; se disuelve este precipitado con 2 ml de ácido nítrico diluído (1 + 1). Se calienta hasta ebullición y se agrega, mediante bureta, mientras se agita, 30 ml de solución de fosfato diamónico al 10 por ciento. Se diluye a 400 ml con agua a ebullición y se deja en reposo durante 10 - 15 minutos, a bañomaría o sobre una plancha caliente. Se decanta y se filtra por crisol filtrante, de porcelana porosa, tarado; se lava el precipitado con solución de nitrato de amonio al 3 por ciento que contenga unas gotas de ácido nítrico por litro. Se seca y se calcina suavemente, colocando el crisol en el interior de una cápsula para calcinación de crisoles, o en un crisol de mayor tamaño (Fig. 69). Se pesa $Bi\,Po_4$.

CADMIO

IV, 18.

Consideraciones generales. — El cadmio puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como molibdato de cadmio, $CdMoO_4$. — El método es de limitada aplicación, puesto que no deben estar presentes otros cationes, excepto el magnesio y los alcalinos.

B. Como cadmi yoduro de β-naftoquinoleina, $[(C_{13}H_9N)_2H_2][CdI_4]$. — Este método permite la separación de cadmio, de cantidades relativamente grandes de cinc, hierro, cromo, aluminio, cobalto, níquel, manganeso y magnesio y también, en presencia de oxalato de amonio o cantidades grandes de tartrato de sodio, del antimonio y estaño.

C. Como quinaldinato de cadmio, $Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$. — El ácido quinaldínico o su sal de sodio, precipita cuantitativamente al cadmio en soluciones de ácido acético o neutras. El precipitado se filtra por un crisol de Gooch y se seca a 125° C. Se puede efectuar una determinación en 90 minutos. Para las limitaciones de este método ver secc. *I, 62-O.*

D. Como tiocianato de cadmio piridina, $[Cd(C_5H_5N)_2](SCN)_2$; *método de la piridina.* — Si una solución caliente, neutra o ligeramente ácida de una sal de cadmio, se trata con tiocianato de amonio y piridina, precipita cuantitativamente tiocianato de cadmio piridina. Este preciptado se filtra y se lava con alcohol y, después, con éter, que contenga una cantidad pequeña de piridina. El precipitado se puede secar dejándolo en un desecador, al vacío, durante 15 - 20 minutos. Una determinación puede efectuarse, de esta manera, en menos de 1 hora. Las limitaciones del método se tratan en Cobre (secc. *IV, 19 E*). Si la solución fuera ligeramente ácida, puede agregarse tiocianato de amonio y, después, piridina, hasta que se forme un precipitado que se disuelve por calentamiento y, entonces, se agrega 1 ml más de piridina.

E. Como antranilato de cadmio, $Cd(C_7H_6O_2N)_2$. — El empleo de ácido antranílico para la precipitación de cadmio y otros cationes, fué expuesto en la secc. *I, 62 L.* La solución no debe contener ácido libre, elementos que interfieren, ni cantidades excesivas de sales neutras; si la solución es ácida, se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en un volumen apropiado de agua (150 ml para hasta 100 mg de cadmio).

F. Como fosfato amónico cádmico monohidrato, $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ *y pirofosfato de cadmio*, $Cd_2P_2O_7$. — La solución no debe contener cationes que den precipitados de fosfatos en solución neutra, ni tampoco sales de amonio, o tan sólo una concentración pequeña, pues la presencia de sales de amonio hace que la precipitación no sea cuantitativa. Si una solución neutra de sal de cadmio se trata con un gran exceso de fosfato diamónico $(NH_4)_2HPO_4$, se obtiene, al principio, un precipitado amorfo o coposo que se vuelve cristalino dejándolo en reposo, por lo menos, durante 12 horas. El precipitado se puede pesar como $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$, después de secado a 100 - 105°C, o como $Cd_2P_2O_7$, después de calcinado en la forma de práctica.

G. Como cadmio metálico. — Este excelente método electrolítico se describe en la Secc. *IV, 80.*

A. Determinación de cadmio como molibdato. — Técnica. Se pesa, al 0,1 mg, 0,4 - 0,5 g de la sal de cadmio (1), se disuelve en 100 ml de agua, se alcaliza la solución con solución de amoníaco y, después, se acidula con ácido acético. Se agrega, gota a gota, mientras se agita (2), solución de molibdato de amonio (3), en ligero exceso (4), y se mantiene la solución a 90°C, hasta que el precipitado haya sedimentado. Se deja en reposo, por lo menos, durante 2 horas más; o de preferencia, hasta el día siguiente. Se filtra el precipitado de molibdato de cadmio por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, de porosidad fina, o por crisol de Gooch con capa de amianto especial, tarado; se lava con agua caliente y se seca a 120°C hasta constancia de peso. Se pesa $CdMoO_4$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse yoduro de cadmio p.a.

2. Durante la precipitación no deben tocarse las paredes del vaso con la varilla de vidrio, pues, en tal caso, el precipitado adhiere muy tenazmente.

3. La solución de molibdato de amonio para precipitar cadmio se prepara agitando 15 g de trióxido de molibdeno p.a., en 200 ml de agua que contenga unas gotas de fenolftaleína, mientras se agrega solución concentrada de amoníaco, hasta que el óxido se disuelva totalmente. Se agrega, entonces, ácido acético, hasta desaparición del color rosado; la solución debe quedar alcalina al tornasol. Se filtra y se diluye a 500 ml. Un mililitro de este reactivo alcanza para precipitar 0,02 g de cadmio.

4. Se agrega una gota de la solución sobrenadante a una solución saturada de pirogalol, en cloroformo; se produce una coloración parda si hay exceso de molibdato.

B. Determinación de cadmio como cadmi yoduro de β-nafto quinoleina. — *Técnica.* La solución de sal de cadmio que contenga aproximadamente 0,15 g de cadmio, debe tener un volumen de 50 ml y ser 2 *N* en ácido sulfúrico. Se agregan 50 ml de solución de tartrato de sodio al 10 por ciento y, después, solución de β-naftoquinoleina al 2,5 por ciento, en ácido sulfúrico 0,5 *N*, unas gotas de ácido sulfúrico diluído y, finalmente, un exceso de yoduro de potasio 0,2 *N*. Después de 20 minutos, se filtra el precipitado del complejo de cadmio, por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava con una solución de lavado que contenga 10 ml de yoduro de potasio 0,2 *N*, 10 ml de solución β-naftoquinoleina al 2,5 por ciento, en ácido sulfúrico 0,5 *N*, 80 ml de agua y 1 - 2 gotas de solución diluída de ácido sulfuroso; se succiona, para eliminar la mayor cantidad posible de la solución de lavado, que queda con el precipitado. Se seca el precipitado a 130°C hasta constancia de peso. Se pesa $[(C_3H_9N)_2H_2][CdI_4]$.

C. Determinación de cadmio como quinaldinato de cadmio. — *Técnica.* La solución (150 ml) debe ser neutra o ligeramente ácida, de ácido acético, y contener 0,1 - 0,15 g de cadmio. Se calienta la solución hasta ebullición y luego se interrumpe el calentamiento. Se agrega el reactivo precipitante (solución acuosa de ácido quinaldínico o de la sal de sodio al 3,3 %), gota a gota y con agitación fuerte, hasta que haya un ligero exceso. Entonces, se neutraliza cuidadosamente con solución diluída de amoníaco y se deja sedimentar el precipitado blanco caseoso. Se deja enfriar, se lava por decantación con agua fría, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava a fondo con agua fría y se seca a 125°C hasta constancia de peso. Se pesa $Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$.

D. Determinación de cadmio por el método de la piridina. — *Técnica.* La solución (75 - 100 ml) debe contener aproximadamente 0,1 g de Cd (1) y ser neutra o muy débilmente ácida. Se agrega 0,5- 1,0 g de tiocianato de amonio p. a., se agita, se calienta a ebullición y se agrega 1 ml de piridina, pura, gota a gota, agitando. El complejo precipita lentamente, a medida que la solución se enfría. Se filtra la solución *fría* por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se pasa el precipitado al crisol, empleando la *solución 1.* Se lava cuatro o cinco veces con *solución 2*, después, dos veces con porciones de 1 ml de *solución 3* y, finalmente, cinco o seis veces con volúmenes pequeños (1 ml) de *solución 4.* (Para más detalles experimentales ver en Cobre, secc. *IV, 19 E* y en Cinc, secc. *IV, 34 D*). Se seca el precipitado en un desecador al vacío (figura 43, B), durante 10 - 15 minutos y se pesa. Se repite el

secado hasta constancia de peso. Se pesa $[Cd(C_5H_5N)_2](SCN)_2$.

Solución 1. 100 ml de agua, 0,3 g de NH_4SCN y 0,5 ml de piridina.

Solución 2. 73 ml de agua, 25 ml de alcohol al 95 por ciento, 0,1 g NH_4SCN y 2 ml de piridina.

Solución 3. 10 ml de alcohol absoluto y 1 ml de piridina.

Solución 4. 15 ml de éter absoluto (secado con sodio) y 2 gotas de piridina.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación se puede emplear alrededor de 0,3 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato de cadmio p.a. o de yoduro de cadmio p.a.

E. Determinación de cadmio como antranilato de cadmio.— Técnica. La solución puede contener hasta 0,1 g de cadmio, en un volumen de 150 ml, se la neutraliza con solución de carbonato de sodio cristalizado, al 3 por ciento (3 g de $Na_2CO_3 . 10\ H_2O$ en 100 ml de agua), se calienta hasta ebullición y se agrega 25 ml de solución de antranilato de sodio al 3 por ciento. Se deja enfriar a temperatura ambiente, durante 1 hora, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, se lava con 50 - 75 ml de solución de antranilato de sodio al 0,6 por ciento y, después, con alcohol; se seca a 105 - 110°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Cd(C_7H_6O_2N)_2$.

F. Determinación de cadmio como fosfato amónico cádmico monohidrato o como pirofosfato de cadmio. - Técnica. La solución puede contener aproximadamente 0,2 g de cadmio en 100 ml de agua (1). Se agrega solución de fosfato diamónico, mientras se agita, en un exceso de 10 - 15 veces (es decir, 3 g de la sal disuelta en 50 ml de agua). Se deja en reposo hasta el día siguiente, y entonces el precipitado amorfo ha pasado a ser cristalino. Se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa, tarado (2), se lava con unos 25 ml de agua, después con alcohol al 60 por ciento, y se seca a 100 - 105°C, hasta constancia de peso. Se pesa $CdNH_4PO_4 . H_2O$.

También puede colocarse el crisol en una cápsula de porcelana para calcinaciones o sobre una placa de amianto, en el interior de un crisol de níquel (fig. II, 31, 4) y calcinarlo al rojo (800 - 900°C) durante unos 90 minutos. Se pesa $Cd_2P_2O_7$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, se puede pesar, al 0,1 mg, aproximadamente 0,4 g de sulfato de cadmio p.a., $3\ CdSO_4 . 8\ H_2O$ y disolverlo en 100 ml de agua.

2. Puede usarse un crisol filtrante de vidrio *sinterizado* si se ha de pesar fosfato amónico monohidrato.

COBRE

IV, 19.

Consideraciones generales. — El cobre puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como tiocianato cuproso, Cu SCN. — Es un método excelente, puesto que la mayoría de los tiocianatos son solubles. Así, puede separarse cobre de bismuto, cadmio, arsénico, antimonio, estaño, hierro, níquel, cobalto, manganeso y cinc. La adición de 2 - 3 g de ácido tartárico es conveniente, para evitar la precipitación del bismuto, antimonio y estaño. La solución no debe contener cantidades excesivas de sales de amonio, ni del reactivo precipitante, ni de oxidantes, ni acidez alta. Interfieren y contaminan el precipitado el plomo, mercurio, los metales nobles, selenio y telurio.

B. Como cobre α-benzoinoxima, $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$. — La α-benzoinoxima (cuprón) es un reactivo específico para la determinación de cobre en soluciones amoniacales (secc. *I, 62 D*). El precipitado es verde, pesado y fácil de filtrar; es insoluble en agua, solución diluída de amoníaco, ácido acético, ácido tartárico y alcohol; es algo soluble en solución concentrada de amoníaco, y fácilmente soluble en ácidos minerales. La precipitación es cuantitativa en soluciones amoniacales de tartrato; así, puede efectuarse la separación de hierro y otros metales cuyos hidróxidos no precipitan en soluciones de tartrato. También puede efectuarse la separación de cadmio, cinc, cobalto y níquel que no precipitan en soluciones amoniacales.

C. Como cobre salicilaldoxima, $Cu(C_7H_5O_2N)_2$. — En este método, los cationes plata, mercurio, arsénico arsenioso, níquel, cobalto y cinc no interfieren, si la solución contiene suficiente cantidad de ácido acético, pues solamente el complejo de cobre es insoluble en ácido acético (secc. *I, 62 E*). El hierro férrico precipita con el cobre salicilaldoxima e interfiere. En solución neutra o muy débilmente ácida, el níquel y cobalto también precipitan, pero los otros iones permanecen en solución. Con este reactivo, se dispone de un excelente método para la separación de cobre y níquel (secc. *IV, 32, B*), precipitándose primero el cobre en solución ácida de ácido acético y, después, el níquel en medio neutro.

D. Como quinaldinato de cobre, $Cu(C_{10}H_6ON_2)_2 \cdot H_2O$. — El ácido quinaldínico o su sal de sodio es un reactivo específico si la precipitación se efectúa en solución de ácido sulfúrico, que no

contenga hierro y cinc (secc. *I, 62 M*). Con este reactivo se puede efectuar la determinación de cobre en 2 horas.

E. Como tiocianato de cobre piridina, $[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$; *método de la piridina.* — Si a una solución neutra o ligeramente ácida, de cobre se le agrega una cantidad suficiente de tiocianato de amonio y piridina, precipita, cuantitativamente, tiocianato de cobre piridina. El precipitado se filtra y se lava con alcohol y éter, que contenga una cantidad pequeña de piridina y, después, se seca, dejándolo simplemente en un desecador, al vacío, durante 10 - 20 minutos. En esta forma, una determinación puede efectuarse en menos de 1 hora. Este método rápido se aplica cuando no hay cadmio, níquel, cobalto, cinc y manganeso (secc. *I, 62 K*). La solución no debe contener grandes cantidades de sales de amonio, pues aumenta la solubilidad del quinaldinato de cobre. Si la solución es fuertemente ácida debe evaporarse a sequedad y disolver el residuo en agua.

F. Como mercuriyoduro de cobre etilendiamina $[Cu\,en_2][HgI_4]$; *método de la etilendiamina.* — Al igual que *E*, es un método rápido para la determinación de cobre. Debido a que el factor de transformación es pequeño (0,071 26), es un procedimiento valioso para determinar cantidades pequeñas de cobre.
Otras consideraciones pueden verse en la *secc. I, 62 O.*

G. Como cobre metálico. — El método electrolítico es uno de los mejores para la determinación de cobre. Pueden emplearse cantidades relativamente grandes, de hasta 5 g; para los detalles experimentales ver la secc. *IV, 78.*

A. Determinación de cobre como tiocianato de cuproso. — *Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 0,4 g de la sal de cobre (1) y se disuelve en 50 ml de agua, en un vaso de precipitados de 250 ml. Se agregan unas gotas de ácido clorhídrico diluído y un ligero exceso (2 - 3 ml) de solución de ácido sulfuroso recién preparada. Se diluye la solución fría a unos 150 ml, se calienta hasta ebullición y se agrega, mediante bureta, lentamente, mientras se agita, solución de tiocianato de amonio al 10 por ciento, hasta que haya un *ligero* exceso. El precipitado de tiocianato cuproso debe ser blanco; la solución debe quedar incolora y tener olor a dióxido de azufre. Se lo deja en reposo durante varias horas, o de preferencia, hasta el día siguiente. Se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, y se lava, el precipitado, diez a quince veces, con una solución fría que se prepara agregando a 100 ml de agua, 1 ml de una solución de tiocianato de amonio al 10 por ciento y 5 - 6 gotas de solución saturada de

ácido sulfuroso y, finalmente, se lava varias veces con alcohol al 20 por ciento, para eliminar el tiocianato de amonio (2). Se seca el precipitado a 110 - 120°C (3), hasta constancia de peso. Se pesa Cu(SCN).

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, puede emplearse sulfato de cobre pentahidrato p.a.; 0,4 g de esta sal contiene aproximadamente 0,1 g de cobre.

2. También, aunque sea menos ventajoso, puede lavarse el precipitado con agua fría, hasta que el filtrado dé solamente una ligera coloración rosada con cloruro férrico y, finalmente, con alcohol al 20 por ciento.

3. El precipitado se filtra por un crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, que puede pesarse más rápidamente en la forma siguiente. Se lava el tiocianato cuproso, cinco o seis veces con alcohol puro y se continúa lavando, con volúmenes pequeños de éter anhidro; después, se succiona el precipitado con trompa de agua, durante diez minutos, se frota la superficie exterior del crisol con un paño o repasador limpio, y se lo deja en un desecador, al vacío, durante 10 minutos. Se pesa Cu(SCN).

B. Determinación de cobre como cobre α-benzoinoxima.— Técnica. La solución de la sal de cobre con 0,05 g de cobre como máximo, debe ser neutra y no contener sales de amonio. Se agrega solución diluída de amoníaco hasta obtener una solución límpida de color azul. Se calienta hasta ebullición y se precipita el cobre agregando, gota a gota, una solución alcohólica de α-benzoinoxima al 2 por ciento, formándose un precipitado denso, de color verde. La precipitación es cuantitativa cuando ha desaparecido el color azul. Se filtra el precipitado, por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, se lava con solución caliente de amoníaco, al 1 por ciento, después con alcohol caliente y, finalmente, con agua caliente. Se seca a 105 - 115°C hasta constancia de peso. Se pesa $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$. Para comprobar si el lavado ha sido eficiente, el precipitado, ya seco y después de haberlo pesado, se vuelve a lavar con alcohol caliente, y, después, con agua caliente. Se seca, de nuevo, a 105 - 115°C hasta constancia de peso.

C. Determinación de cobre como cobre salicilaldoxima.— Técnica. Se agrega hidróxido de sodio 2 *N* a la solución de cobre (100 ml) que contenga 0,05 - 0,1 g de cobre, hasta que se forme un ligero precipitado persistente y se redisuelve el precipitado por adición de una cantidad pequeña de ácido acético *.

Se agrega la solución de salicilaldoxima (para la prepara-

* La precipitación de cobre es cuantitativa a *p*H mayor que 2,6.

ción véase secc. *I, 62 E*) en *ligero* exceso, a temperatura ambiente. Se filtra el complejo precipitado por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con agua hasta eliminación del reactivo precipitante, lo que se comprueba en los lavados, que no deben dar coloración con solución de cloruro férrico. Se seca a 100 - 105°C hasta constancia de peso (1 hora). Se pesa $Cu(C_7H_5O_2N)_2$. Debe cuidarse que no se eleve la temperatura mientras se seca, pues el precipitado de cobre salicilaldoxima comienza a descomponerse a 115°C.

D. Determinación de cobre como quinaldinato de cobre. — Técnica. Se acidifica la solución (150 ml), que puede contener hasta 0,1 g de cobre, con 2 - 5 ml de ácido sulfúrico 2 *N*, se calienta a ebullición y se agrega, lentamente, y agitando, solución del reactivo precipitante (para la preparación, véase secc. *I, 62 M*), hasta que haya ligero exceso. Se forma inmediatamente un precipitado, cristalino, de color verde, de quinaldinato de cobre. Se agita fuertemente el precipitado y se deja en reposo durante 5 - 10 minutos. Se lava por decantación, con agua caliente, filtrando por crisol filtrante de vidrio *sinterizado*, o de porcelana porosa, tarado; se pasa el precipitado y se lava con agua caliente, hasta eliminación del reactivo precipitante. Se seca a 110 - 115° C, hasta constancia de peso. Se pesa $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2 . H_2O$.

E. Determinación de cobre por el método de la piridina. — Técnica. La solución (100 ml) debe contener no más de 0,1 g de cobre (1) y ser neutra o muy débilmente ácida. Se agrega, agitando fuertemente, gota a gota, piridina pura, hasta que el color de la solución sea azul celeste (1 - 2 ml) y 0,5 g de tiocianato de amonio sólido. Después de 5 minutos, se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado. Se pasa el precipitado al crisol empleando la *solución 1;* se lava, el precipitado, 6 - 8 veces con *solución 2;* después se lavan las paredes del crisol 2 - 3 veces con porciones de 1,5 ml de *solución 3* (con pipeta de 2 ml) y, finalmente, varias veces con volúmenes pequeños (1 - 2 ml) de *solución 4.* El precipitado debe succionarse hasta que quede casi seco, entre cada lavado; también es conveniente agitar el precipitado, en el crisol filtrante, con un agitador pequeño, durante el lavado con las *soluciones 3* y *4.* Se seca el crisol, con el precipitado, en un desecador, al vacío (Fig. 43, B), durante 5 - 20 minutos, según la cantidad de precipitado. Se pesa $[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$.

Solución 1. 100 ml de agua, 0,3 g de NH_4SCN y 0,3 g de piridina.

Solución 2. 80 ml de alcohol, al 95 por ciento; 19,2 ml de agua; 0,8 de piridina, y 0,05 g de NH_4SCN.

Solución 3. 10 ml de alcohol absoluto y 2 gotas de piridina.
Solución 4. 20 ml de éter absoluto (secado con sodio) y 2 gotas de piridina.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación, se emplea alrededor de 0,25 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato de cobre p.a.

F. Determinación de cobre por el método de la etilendiamina. Técnica. La solución debe ser neutra o muy débilmente ácida y contener hasta 0,10 g de cobre, en un volumen de 100 - 400 ml. La técnica que se da es, para un volumen de 100 ml. Se agregan a la solución, gota a gota, una solución acuosa de etilendiamina, hasta que aparezca la coloración característica del ion $[Cu\ en_2]^{++}$ (azul violeta oscuro) y un pequeño exceso más, 1 - 2 g de nitrato de amonio y 2 g de yoduro de potasio. Se calienta hasta ebullición y se agrega una solución caliente concentrada de mercuriyoduro de potasio (1) para precipitar el complejo. Se deja enfriar, lentamente, agitando con frecuencia. Cuando está fría, se filtra el precipitado del complejo $[Cu\ en_2]\ [Hg\ I_4]$ por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se pasa el precipitado al crisol empleando una solución de lavado que contenga 0,1 g de cloruro mercúrico, 2 g de yoduro de potasio, 1 g de nitrato de amonio y 2 - 3 gotas de etilendiamina, por cada 100 ml de agua, y se lava varias veces con la misma solución. Se lava cuatro veces la superficie interior del crisol con porciones de 2 ml de alcohol al 95 por ciento (alcohol puro) ; se continúa lavando tres o cuatro veces, con porciones de 2 ml de éter anhidro y, después, se succiona el precipitado, con trompa de agua, durante 10 minutos. Se secan las paredes externas del crisol con un paño o repasador limpio, de lino; se lo coloca en un desecador al vacío, durante 10 minutos, y se pesa. Se repite el secado en el desecador, hasta constancia de peso. Se pesa $[Cu\ en_2][Hg\ I_4]$.

Nota. 1. La solución de mercuriyoduro de potasio se prepara tratando una solución de cloruro mercúrico con un ligero exceso de solución de yoduro de potasio.

ARSÉNICO

IV, 20. Consideraciones generales. — El arsénico puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como trisulfuro de arsénico, As_2S_3. — El arsénico debe estar en la solución al estado trivalente, para ser precipitado

como trisulfuro. El arsénico se reduce a arsenioso, mediante sulfato ferroso, cloruro cuproso, pirogalol o ácido fosforoso. Se lo separa de los otros elementos, por destilación de una solución de ácido clorhídrico, manteniendo la temperatura del vapor por debajo de los 108°C; en estas condiciones, destila solamente tricloruro de arsénico; se precipita As_2S_3, haciendo pasar sulfuroro de hidrógeno, por la solución del destilado.

B. Como piroarseniato de magnesio, $Mg_2As_2O_7$. — El arsénico debe estar como pentavalente, arseniato. No deben haber fosfatos y otras sustancias, que precipitan con la mezcla magnesiana, ni tampoco materia orgánica, pues reduciría el arseniato a arsenito, que no precipita con la mezcla magnesiana.

C. Como arseniato de amonio y uranilo, $NH_4UO_2AsO_4 . xH_2O$ *y pesada subsiguiente como uranato uranoso*, U_3O_8. — Agregando solución de sal de uranilo a una solución de *arseniato*, que contenga iones amonio, en exceso, precipita el arseniato de amonio y uranilo, soluble en ácidos minerales, pero escasamente soluble en ácido acético. Calcinando el precipitado, el arsénico se volatiliza totalmente, dejando un residuo verde, constituído principalmente por U_3O_8; este residuo se disuelve en ácido nítrico concentrado y la solución resultante de nitrato de uranilo se evapora con cuidado y se calcina, obteniéndose U_3O_8 negro, puro, que se pesa.

Si la solución contiene arsenito, primeramente debe oxidarse a arseniato, con bromato de potasio 0,1 *N*, en solución de ácido clorhídrico a 70°C, en la forma de práctica (secc. *III, 137*). Así, puede determinarse *arsenito y arseniato en una mezcla de ambos*. Primero se titula arsenito con solución valorada de bromato de potasio, y en la solución resultante se determina el arseniato total (el que había inicialmente, más el formado por oxidación del arsenito), por precipitación, como arseniato de amonio y uranilo.

A. Determinación de arsénico como trisulfuro. — Técnica. Por la solución de arsénico arsenioso (1), en ácido clorhídrico 9 *N*, a una temperatura de 15 - 20°C se hace pasar una corriente rápida de sulfuro de hidrógeno lavado. Se deja en reposo durante 1 - 2 horas y se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado (2). Se lava el precipitado con ácido clorhídrico 8 *N*, saturado con sulfuro de hidrógeno y se prosigue lavando con alcohol, con disulfuro de carbono, para eliminar el azufre libre que pueda estar presente y, finalmente, con alcohol. Se seca a 105°C, hasta constancia de peso. Se pesa As_2S_3.

Notas. 1. Como práctica para efectuar esta determinación,

puede prepararse una solución, disolviendo en ácido clorhídrico 9 *N*, aproximadamente 0,36 g, pesado al 0,1 mg de óxido arsenioso p.a.

2. Algunas veces se forma una película de sulfuro arsenioso, que se adhiere al recipiente de vidrio en que se ha efectuado la precipitación; este precipitado puede disolvérselo en un volumen pequeño de solución de amoníaco, y el sulfuro reprecipitarlo con la solución ácida de lavado.

B. Determinación de arsénico como piroarseniato de magnesio. — Técnica. — Todo el arsénico debe estar como arseniato, y el volumen de la solución no debe ser mayor que 100 ml por cada 0,1 g de arsénico. Se agregan, lentamente, agitando a la solución de arseniato (100 ml), 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, unas gotas de solución del indicador rojo de metilo y 10 - 15 ml de solución (o mezcla) magnesiana (2) por cada 0,1 g de arsénico presente. La solución se enfría en agua con hielo y se agrega, lentamente y agitando, solución concentrada de amoníaco puro, hasta que la solución sea alcalina. Se agita la solución durante unos minutos y se agrega 10 ml más de solución concentrada de amoníaco. Se deja en reposo, a temperatura ambiente, durante, por lo menos, 4 horas, o de preferencia hasta el día siguiente. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de sílice (Vitreosil) o de porcelana porosa, tarado; se lava con solución fría de amoníaco (1 + 25), hasta eliminación de cloruro, y después, por succión, se extrae la mayor parte de la solución de lavado. Se seca el precipitado a 100° C, durante 1 - 2 horas, se coloca el crisol en el interior de un crisol de níquel (Fig. 69) o en una cápsula para calcinación de crisoles, y se va calentando gradualmente, al principio, hasta que no se desprenda más amoníaco y, finalmente, a la mayor temperatura que da un mechero de tipo Méker, durante 10 minutos (3). Se enfría en un desecador y se pesa. Se repite la calcinación, etc., hasta constancia de peso. Se pesa $Mg_2As_2O_7$ (4).

Notas. 1. Como práctica para efectuar esta determinación puede usarse una solución que se prepara disolviendo en 100 ml de agua aproximadamente 0,5 g, pesado al 0,5 mg, de arseniato de sodio, p.a., $Na_2HAsO_4 \cdot 12\,H_2O$.

2. La *mezcla magnesiana* se prepara en la forma siguiente. Se disuelven 25 g de cloruro de magnesio, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ y 50 g de cloruro de amonio, en 250 ml de agua. Se agrega un ligero exceso de solución de amoníaco, se deja en reposo hasta el día siguiente y se filtra, si fuera necesario. Se acidifica con ácido clorhídrico diluído, se agrega 2 ml, en exceso, de ácido clorhídrico concentrado y se diluye a 500 ml.

3. Es preferible efectuar la calcinación final a 800 - 900°C en una mufla eléctrica.

4. La técnica siguiente permite pesar *arseniato amónico magnésico exahidrato*, $MgNH_4AsO_4 . 6 H_2O$. Se trata la solución no muy diluída de arseniato con 3 - 5 g de cloruro de amonio y 10 - 15 ml de la mezcla magnesiana. Se agrega ácido clorhídrico, gota a gota, hasta que se disuelva el precipitado que se ha formado inicialmente. Se agregan, agitando, 1 gota de fenolftaleína a la solución fría, solución de amoníaco al 2,5 por ciento, hasta que el indicador vuelva a virar al rojo y, después, más solución de amoníaco concentrado, en un volumen igual a un tercio del volumen de la solución. En esta etapa de la determinación, el volumen total de la solución no debe ser mayor que 60 - 70 ml, por cada 0,1 g de arsénico. Se enfría, en agua con hielo, durante 1 - 2 horas, se filtra por crisol filtrante* de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con solución de amoníaco al 2,5 por ciento, se continúa el lavado con alcohol al 95 por ciento (5 ó 6 veces) y, después con pequeños volúmenes de éter anhidro (5 ó 6 veces). Se seca en un desecador al vacío, durante 10 minutos, o hasta constancia de peso. Se pesa $MgNH_4AsO_4 . 6 H_2O$. El factor de transformación de $MgNH_4AsO_4 . 6 H_2O$ a As es 0.2589.

C. Determinación de arsénico precipitado como arseniato de amonio y uranilo, y pesando uranato uranoso, U_3O_8. *- Técnica.* — La solución (150 ml) debe contener alrededor de 0,06 g de arsénico, como arseniato. Se agrega 30 ml de solución de amoníaco 4 *N*, se acidifica con ácido acético, se calienta a ebullición y se agrega 50 ml (en exceso) de una solución de acetato de uranilo aproximadamente 0,1 *N*. Se deja en reposo durante unas horas, o mejor, hasta el día siguiente; durante este lapso, las partículas del precipitado granuloso, amarillo pálido, aumentan de tamaño. Se filtra por papel de filtro cuantitativo, se lava hasta eliminación de sales solubles, y se pasa el papel de filtro, con el precipitado, a un crisol de sílice tarado, de preferencia, a un Main-Smith. *Se calienta, bajo campana de gases, con buen tiraje*, hasta que todo el carbón se haya quemado; el arsénico se volatiliza simultáneamente. Se humedece el residuo con unas gotas de ácido nítrico concentrado, se calienta suavemente hasta eliminar el ácido nítrico, y se calcina con mechero común de Bunsen, hasta constancia de peso. Se pesa U_3O_8.

* Se lava antes el crisol, varias veces, con alcohol (95 %), después con éter anhidro; se limpian las paredes externas, se deja en un desecador al vacío y se pesa.

ANTIMONIO

IV, 21. Consideraciones generales. — El antimonio puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como trisulfuro de antimonio, Sb_2S_3. — Este método es de aplicación limitada, puesto que la solución no debe contener otros iones precipitables por sulfuro de hidrógeno, en medio ácido.

El sulfuro de antimonio debe secarse y, finalmente, calentarse en atmósfera de dióxido de carbono, a 280 - 330° C. El arsénico puede separarse eliminándolo por destilación, como tricloruro de arsénico; el estaño puede separarse por precipitación en presencia de los ácidos oxálico y tartárico o de ácido fosfórico.

B. Como tetróxido de antimonio, Sb_2O_4. — En vez de pesar el antimonio como trisulfuro, en la forma en que se ha descripto en *Método A*, el sulfuro de antimonio húmedo (o secado a 100°C) puede ser transformado, por oxidación con ácido nítrico fumante, en el óxido superior, calentado a 820 - 850° C y pesado como Sb_2O_4. No siendo una técnica conveniente y dado que el óxido se reduce muy fácilmente, no se la describirá en detalle.

C. Como pirogalato de antimonio, $Sb(C_6H_3O_3)$. — Las sales de antimonio, en presencia de iones tartrato, precipitan cuantitativamente, en solución acuosa, con un gran exceso de pirogalol, dando un precipitado denso de pirogalato de antimonio. Este método permite efectuar una separación sencilla del arsénico, que puede determinarse en el filtrado de la separación del antimonio, precipitándolo con sulfuro de hidrógeno.

Los métodos volumétricos descriptos en el capítulo III son más simples, suficientemente exactos y más rápidos.

A. Determinación de antimonio como trisulfuro. — *Técnica.* — Se calienta rápidamente, la solución de antimonio en ácido clorhídrico (1 + 4) (100 ml) (1), en un frasco cónico, hasta ebullición e, inmediatamente, se hace pasar una corriente rápida de sulfuro de hidrógeno lavado, mientras se mantiene la solución, a 90 - 100° C, se agita el frasco suavemente, a intervalos, hasta que el sulfuro se torne rojo, manteniendo el precipitado, en lo posible, por debajo de la superficie libre de la solución. A medida que el color del precipitado se hace más intenso, se disminuye la corriente del sulfuro de hidrógeno. Se continúa el pasaje del gas hasta que el precipitado sea cristalino y de color negro (el tiempo total requerido para la precipitación es 30 - 35 minutos). Se diluye la solución con un volumen igual de agua,

se agita, y, se calienta de nuevo, mientras se hace pasar lentamente, por la suspensión, sulfuro de hidrógeno, durante unos minutos más. Cuando la solución se aclara, se enfría y se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, previamente calentando a 280 - 300° C y *pesado*. Se lava el precipitado, varias veces, con agua, para eliminar el ácido y, después, con alcohol; se hace pasar aire por el crisol filtrante, para *secar el precipitado lo más posible*. Se coloca el crisol, con su contenido, en un tubo de vidrio de diámetro apropiado, que pasa por el interior de un baño de aire (secc. *II, 13 F*) o por un horno tubular, calentado eléctricamente. Se calienta durante 2 horas a 100 - 130° C, en una corriente de dióxido de carbono (así, se termina el secado del precipitado) y, después, durante 2 horas más, a 280 - 300°C (con lo que se transforma lo que pudiera haber de Sb_2S_5 en Sb_2S_3, y se volatiliza azufre). Se enfría en una corriente lenta de dióxido de carbono, y, después, se coloca en un desecador durante 20 - 30 minutos y se pesa Sb_2S_3.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación, puede prepararse una solución, disolviendo, en 150 ml de ácido clorhídrico (1 + 4), 0,5 g, pesado al 0,1 mg de tartrato de potasio y antimonio anhidro, p.a. o de tártaro emético puro.

C. Determinación de antimonio como pirogalato antimonioso. — *Técnica.* — La solución debe contener el antimonio (0,1 - 0,2 g) como antimonio antimonioso. Se agrega un ligero exceso, con respecto a la cantidad calculada, de sal de Rochelle (tartrato de potasio y sodio), para evitar la formación de sales básicas por dilución. Se disuelve aproximadamente cinco veces más de la cantidad requerida de pirogalol puro (secc. *I, 62 N*) en 100 ml de agua, libre de aire; se agrega, en una sola vez, a la solución de antimonio, y se diluye a 250 ml. Después de 30 - 60 segundos, la solución se enturbia, formándose un precipitado denso, que se separa rápidamente. Se deja en reposo 2 horas, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava varias veces con agua fría (para eliminar el exceso de pirogalol son suficientes unos 50 ml), se seca a 100-105°C y se pesa. Se lava de nuevo con agua fría, se seca a 100-150°C y se pesa, repitiendo esta operación hasta contancia de peso. Se pesa $Sb(C_6H_3O_3)$.

ESTAÑO

IV, 22. Consideraciones generales. — El estaño puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como dióxido de estaño, SnO_2. — El método consiste en la oxidación del estaño, a tetravalente; precipitación con solución de amoníaco y calcinación a óxido estánnico, SnO_2. Este procedimiento es satisfactorio, para soluciones que contienen únicamente estaño. Pero no se lo puede emplear si hay cationes precipitables por amoníaco.

Sin embargo, el estaño se determina como dióxido en aleaciones, como latones o bronces. La aleación se trata con ácido nítrico y, se forma un precipitado de óxido estánnico hidratado o ácido metaestánnico al que suele asignársele la fórmula H_2SnO_3:

$$3\,Sn + H_2O + 4\,HNO_3 = 3\,H_2SnO_3 + 4\,NO$$

Se obtiene el óxido estánnico hidratado, coloidal que adsorbe intensamente ciertos iones, como: el hierro, plomo, cobre, níquel y cinc. Resulta conveniente emplear pulpa o pasta de papel para la filtración, y lavar el precipitado con ácido nítrico diluído, para evitar la peptización. El precipitado se calcina a alta temperatura, con mechero de Méker, para transformarlo en óxido estánnico:

$$H_2SnO_3 = SnO_2 + H_2O$$

Debido a la facilidad con que se reduce el óxido a metal, el carbón del papel de filtro debe quemarse a temperatura lo más baja posible, y evitar que los gases de la llama penetren en el interior del crisol.

El precipitado debe ser blanco, pero generalmente es coloreado debido a la presencia de impurezas. La cantidad de impurezas puede determinarse agregando, al óxido impuro pesado, quince veces su peso de yoduro de amonio puro y calentando durante 15 minutos, en horno eléctrico, a 425 - 475° C, o hasta que no se desprendan más humos. El estaño se volatiliza, cuantitativamente, como yoduro estánnico:

$$SnO_2 + 4\,NH_4I = SnI_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O$$

El residuo se trata con 2 - 3 ml de ácido nítrico concentrado y se evapora cuidadosamente; se calcina y se pesa el residuo formado por los óxidos de metales, que constituían las impurezas; la pérdida de peso, da el peso del óxido estánnico. El tratamiento con ácido nítrico es necesario, porque las impurezas del precipitado calcinado, constituídas por óxidos de metales, se

habían transformado en yoduros y/o oxiyoduros, que pasan muy lentamente a óxidos, por calcinación al aire.

B. Como óxido estánnico, SnO_2, *después de haberlo precipitado con cupferrón.* — Este método permite la precipitación de estaño en presencia de aluminio, cromo, cobalto, níquel y manganeso. En presencia de 5 ml de ácido fluorhídrico, al 48 por ciento, para 200 - 400 ml de solución de acidez 0,5 *N*, el estaño no precipita por el sulfuro de hidrógeno, pero precipitan el cobre, plomo, arsénico arsenioso y antimonio. Este método debe tenerse presente, pues permite efectuar muchas separaciones. Si hay antimonio es conveniente la adición de unos gramos de ácido tartárico y de acetato de sodio.

C. Como óxido de estaño, SnO_2, *después de haberlo precipitado con ácido fenilarsónico.* — Este método puede emplearse en presencia de cinc, cobre y otros cationes que se hallan comúnmente asociados con el estaño en aleaciones, etc. (secc. *I, 62 J*). No debe haber circonio ni torio porque interfieren, precipitando.

Se prefieren los métodos volumétricos descritos en el capítulo III, porque son más rápidos e igualmente exactos.

A. Determinación de estaño como dióxido en una aleación. — *Técnica.* — Se pesa, al 0,1 mg, 0,5 - 1,0 g de la aleación (1) ; se pasa a un vaso de precipitados de 150 ml, cubierto con vidrio de reloj o con vidrio de reloj para evaporaciones rápidas. Se agrega 15 ml de ácido nítrico concentrado, diluído con 10 ml de agua y se mantiene el vaso cubierto. Cuando haya terminado el ataque de la aleación, se evapora la solución durante por lo menos 1 hora, a bañomaría, hasta reducir a un volumen de 5 - 10 ml, pero no a sequedad. Esta operación asegura la precipitación cuantitativa del estaño como óxido estánnico hidratado. Se diluye a unos 50 ml y se calienta a bañomaría, durante 30 minutos, para disolver las sales solubles. Para facilitar la filtración se agrega un acelerador de Whatman o un cuarto de tableta de pasta de papel Whatman *, sin cenizas, y se agita la suspensión, en caliente, durante 5 minutos. Se filtra por papel de filtro Whatman N° 42 ó 542, recogiéndose el filtrado en un vaso de precipitados de 150 ml; si la primera porción del filtrado no es límpida, se la vuelve a filtrar por segunda vez y si el precipitado sigue pasando a través del filtro se agrega más pulpa de papel de filtro. Se lava el precipitado, por lo menos, 10 veces, con ácido nítrico, caliente al 1 por ciento. Se pliega convenientemente, el papel de filtro, se lo coloca en un crisol de porcelana, tarado, se seca y se carboniza el filtro a la temperatura más baja

* Se puede emplear también pulpa de papel obtenida con media hoja de papel de filtro de 11 ó 12,5 de diámetro, sin cenizas, para filtración rápida. *(N. del T.)*

posible, se quema todo el carbón, a un rojo muy bajo, para evitar la reducción, y finalmente se calcina el residuo, durante 30 minutos, a la mayor temperatura que dé un mechero tipo Méker, con el crisol en posición vertical, para permitir el libre acceso de aire, mantenido, de preferencia, por una plancha de amianto o de "uralita" que tenga un agujero para colocar el crisol. Si se produce una reducción parcial, se puede humedecer el precipitado con 1 - 2 gotas de ácido nítrico y, después, calcinar de nuevo. Se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite la calcinación hasta constancia de peso. Se pesa SnO_2.

Si el residuo es apreciablemente coloreado, las impurezas se determinan como se describe en *Consideraciones generales*.

Nota. 1. Puede emplearse la muestra Ridsdale's "Gun-metal, nº 6e" (una de las Analysed Samples for Students). También, puede usarse 0,15-0,2 g de estaño p.a.

B. Determinación de estaño con cupferrón. — Técnica. — Se separan los cationes cobre, plomo, arsénico arsenioso y antimonio, si los hubiere, con sulfuro de hidrógeno, en presencia de ácido fluorhídrico (ver *Consideraciones generales*), y se hierve para eliminar el exceso de sulfuro de hidrógeno. La solución debe contener 0,1 - 0,3 g de estaño y tener un volumen de 200 - 500 ml. Se agregan 5 - 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, 4 g de ácido bórico, 2 - 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, y mientras se agita, se prosigue agregando un franco exceso de solución acuosa, filtrada, de cupferrón al 10 por ciento. Se agita fuertemente a intervalos, durante 30 - 40 minutos. El complejo de estaño, que al principio se separa como una suspensión blanca, toma rápidamente la apariencia de coágulos caseosos, pasa por una etapa que se parece al azufre plástico y, finalmente, se vuelve compacto y quebradizo, a tal punto que puede pulverizarse con una varilla de vidrio. Se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541, se lava con agua fría, se seca en un crisol, tarado, se elimina la materia orgánica por calcinación suave y, después, se calcina a alta temperatura hasta constancia de peso. Se pesa SnO_2.

C. Determinación de estaño con ácido fenilarsónico, $C_6H_5AsO(OH)_2$. — *Técnica.* — Se trata una cantidad de muestra que contenga alrededor de 0,1 g de estaño (1) con 10 ml de ácido nítrico (1 + 1); se calienta *suavemente* hasta oxidación total y eliminación del exceso de ácido nítrico; hay que tener cuidado de no deshidratar el ácido metaestánnico. Se agrega, gota a gota, ácido clorhídrico concentrado hasta disolución total; se diluye a 150 - 200 ml con agua y se acidifica con ácido clorhídrico, hasta que la concentración en la solución sea del 5 por ciento, en

volumen, (2). Se calienta la solución y se agrega 35 ml de solución acuosa saturada de ácido fenilarsónico (3). Se deja en reposo varias horas y se filtra por papel de filtro cuantitivo (4). Se lava el precipitado con solución de nitrato de amonio al 4 por ciento, hasta eliminación de cloruros (o sulfatos). Se calcina el precipitado y el papel en un crisol (bajo campana), con llama pequeña, hasta que todo el carbón se haya quemado y, después, en una mufla eléctrica a 1075 - 1100°C, hasta constancia de peso (5). Se pesa SnO_2.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, se puede emplear: estaño p. a.; la muestra Ridsdale's "Brass, nº 5e" o la "Gun-metal, nº 6e".

2. Si no hay bismuto puede emplearse ácido sulfúrico (7,5 % en volumen).

3. La solución acuosa saturada de ácido fenilarsónico tiene, aproximadamente, una concentración del 10 por ciento.

4. La adición de una pequeña cantidad de pulpa de papel de filtro (secc. *II, 29*) favorece la filtración.

5. Si no se dispone de una mufla eléctrica, puede usarse un mechero de alta temperatura de Méker o de Fisher.

MOLIBDENO

IV, 23.

Consideraciones generales. — El molibdeno puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como molibdato de plomo, $PbMoO_4$. — El molibdato de plomo precipita agregando, lentamente, solución de acetato de plomo a la solución caliente del molibdato, que contenga ácido acético-acetato de amonio. Este método puede emplearse en presencia de cobre, mercurio, cobalto, níquel, manganeso, cinc, magnesio y alcalinos. Si hay alcalinotérreos, no debe haber sulfato *. Si hay cloruros, debe evitarse un gran exceso del reactivo precipitante. Los ácidos minerales libres impiden que la precipitación sea cuantitativa e interfieren el hierro, cromo, vanadio, tungsteno, estaño, titanio y la sílice.

B. Como óxido molíbdico, MoO_3, *después de precipitado con α-benzoinoxima.* — Se precipita, el complejo de la α-benzoinoxima agregando un exceso de solución alcohólica de este reactivo,

* No precipita sulfato de plomo porque hay en la solución una concentración suficiente de acetato de amonio. *(N. del T.)*

a la solución del molibdato, que contenga, en volumen, 5 por ciento de ácido sulfúrico. El precipitado no se puede pesar como tal, sino que debe calcinárselo para transformarlo en óxido molíbdico. Los únicos iones que precipitan en solución de ácidos minerales, con este reactivo, son el tungsteno, paladio, cromo hexavalente, vanadio pentavalente y tantalio. El cromo y vanadio no interfieren si se los reduce previamente, con ácido sulfuroso, a tri y tetravalentes, respectivamente. El tungsteno puede determinarse en el precipitado calcinado, extrayéndolo con el menor volumen posible de solución caliente de amoníaco (1 + 3), filtrando, acidificando la solución amoniacal con ácido clorhídrico y, después, agregando un volumen pequeño de solución de cinconina; se deja en reposo hasta el día siguiente, se filtra el precipitado, se lava, se calcina a 525° C y se pesa. El peso de óxido túngstico se resta del peso del óxido molíbdico impuro.

C. Como "oxinato" de molibdilo, $MoO_2(C_9H_6ON)_2$. — Los molibdatos dan, con solución de oxina, un precipitado de "oxinato" de molibdilo, escasamente soluble, de color amarillo anaranjado; el *p*H de la solución debe estar comprendido entre 3,3 - 7,6. El complejo se diferencia de los otros "oxinatos" en que es insoluble en solventes orgánicos y en muchos ácidos inorgánicos concentrados. El compuesto recién precipitado se disuelve solamente en ácido sulfúrico concentrado y en soluciones calientes de hidróxidos alcalinos. Este método tiene un interés particular, porque permite una separación total de molibdeno y renio.

Para la *determinación volumétrica del molibdeno,* el precipitado se disuelve, por tratamientos repetidos, con solución de hidróxido de sodio 2 - 4 *N*; la solución alcalina debe agregarse lentamente mientras se agita, a 25 - 30 ml de ácido clorhídrico concentrado; la solución se diluye a 50 - 100 ml y se titula con solución de bromato de potasio 0,1 *N* (secc. *III, 138*; *técnica A*).

1 ml de $KBrO_3$ *N* $\cong$ 0,0199 g de Mo

A. Determinación de molibdeno como molibdato de plomo. — Técnica. — Se pesa al 0,1 mg, alrededor de 0,4 g de ferro-molibdeno (1), se disuelve con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml de ácido nítrico concentrado; se evapora hasta obtener un volumen de 2 - 3 ml, se diluye a 50 ml y se pasa a un embudo de separación. Se disuelve 5 g de hidróxido de sodio en 200 ml de agua, en el vaso en que se efectuó el ataque ácido, se calienta hasta ebullición y se vierte en esta solución, la del embudo de separación, gota a gota, mientras se agita. Se lava el embudo dos veces con agua a ebullición y se agregan los lavados al mismo. Se filtra el precipitado de hidróxido férrico y se lo lava con agua caliente. Se disuelve el precipitado en el menor vo-

lumen posible de ácido clorhídrico diluído, y se reprecipita, agregando lentamente la solución obtenida a una solución de 4 g de hidróxido de sodio en 100 ml de agua. Se filtra el precipitado, se lava con agua caliente y se recoge el filtrado y los lavados en el vaso que contiene el filtrado y los lavados de la primera precipitación del hierro. Se acidifica con ácido acético, se agrega 50 ml de solución de acetato de amonio al 50 por ciento y se lleva a volumen en un matraz aforado de 500 ml. Se toma 250 ml de la solución (2) se calienta a ebullición y se mantiene casi a ebullición con llama pequeña; se agrega una solución de acetato de plomo (que contenga 4 g de acetato de plomo y 1 ml de ácido acético glacial, por cada 100 ml), mediante bureta, gota a gota, mientras se agita. Cuando se ha agregado un exceso del reactivo precipitante, la solución, de aspecto lechoso, se aclara apreciablemente; entonces, se hierve durante 2 - 3 minutos, mientras se agita la solución; se deja sedimentar y se agrega unas gotas del reactivo precipitante, para comprobar si se había agregado cantidad suficiente. Debe evitarse un gran exceso del reactivo. Se digiere a bañomaría durante 15 - 30 minutos. Se decanta, filtrando la solución límpida por crisol filtrante de Gooch o porcelana porosa, tarado; se lava, por decantación, 3 - 4 veces, con porciones de 75 ml de solución caliente de nitrato de amonio al 2 - 3 por ciento; se pasa el precipitado al filtro y se lava hasta eliminación de las sales solubles. Se seca y se calcina, el precipitado, al rojo *sombra* (600°C) como se describió en secc. *IV, 14 C*. Se pesa $PbMoO_4$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse la muestra del Bureau of Analysed Samples "Ferro-Molybdenum, nº 231" (una British Chemical Standard).

2. Si se determina molibdeno en una muestra simple, por ejemplo, en ácido molíbdico p.a., o en anhídrido molíbdico p.a., se inicia el análisis en este punto. La solución debe contener alrededor de 0,1 g de molibdeno en 200 ml y se la prepara de la manera siguiente. Se disuelve aproximadamente 0,15 g, pesado al 0,1 mg, de ácido molíbdico p.a. o anhídrido molíbdico, en 50 ml de solución diluída de amoníaco, se acidifica con ácido acético, se agrega 25 ml de una solución de acetato de amonio al 50 por ciento y se diluye a 200 ml.

B. Determinación de molibdeno con α-benzoinoxima (cuprón) — Técnica. — Se prepara una solución que contenga 10 ml de ácido sulfúrico concentrado en un volumen de 200 ml y no más de 0,15 g de molibdeno hexavalente, es decir, como molibdato. Si la solución contiene vanadato y cromato, se agrega suficiente ácido sulfuroso, recién preparado, para reducirlos, y se calienta a ebullición, hasta que haya desaparecido el olor a dióxido de

azufre. Se enfría la solución a 5° - 10°C, se agita y se agregan, lentamente, 10 ml de la solución del reactivo (2 g de α-benzoinoxina en 100 ml de alcohol) y 5 ml más, por cada 0,01 g de molibdeno (debe agregarse de dos a cinco veces la cantidad teórica, estequeométrica). Se continúa agitando; se agrega suficiente agua de bromo como para que la solución tome coloración amarillo pálida y, entonces, se agrega 4 - 5 ml más del reactivo. Se deja en reposo, durante 10 - 15 minutos, a 10 - 15° C, agitando con frecuencia, y se filtra por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540. Se lava el precipitado con 200 ml de solución de lavado, fría, recién preparada (10 ml del reactivo y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado para 200 ml de solución de lavado). Después del lavado se pasa el papel de filtro con el precipitado, a un crisol de platino, tarado, se carboniza el papel a temperatura baja, sin inflamarlo y, después, se calcina, hasta constancia de peso, a 500 - 525° C. Se pesa MoO_3.

Como verificación adicional, o en el caso de sospechar que el precipitado pudiera estar contaminado, se lo trata, ya calcinado, con 5 ml de solución concentrada de amoníaco, se digiere y se filtra por un pequeño papel de filtro cuantitativo. Se lava bien con solución diluída de amoníaco (1 + 99). Se calcina el papel de filtro, conjuntamente con su contenido, en el crisol original, se deja enfriar y se pesa. La diferencia de peso corresponde al MoO_3.

C. Determinación de molibdeno, con oxina. — Técnica. — La solución de molibdato alcalino, que puede contener hasta 0,1 g de molibdeno, se neutraliza al rojo de metilo y, después, se acidifica con unas gotas de ácido sulfúrico 2 *N*. Se agrega 5 ml de acetato de amonio 2 *N*, se diluye a 50 - 100 ml y se calienta hasta ebullición. Se precipita el molibdato, agregando solución de oxina al 3 por ciento, en ácido acético diluído (secc. *IV, 37 B*; nota 2), hasta que la solución sobrenadante sea perceptiblemente amarilla. Se hierve suavemente y se agita durante 3 minutos, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, se lava con agua caliente hasta eliminación del reactivo precipitante, y se seca a 130 - 140° C, hasta constancia de peso. Se pesa $MoO_2(C_9H_6ON)_2$.

SELENIO Y TELURIO

IV, 24.

Consideraciones generales. — La determinación gravimétrica del selenio y del telurio se basa en la separación y pesada al estado elemental (o como dióxido de telurio). Los selenitos alcalinos y el ácido selenioso se reducen, en solución de ácido clorhí-

drico, con dióxido de azufre, clorhidrato de hidroxilamina y sulfato o hidrato de hidrazina. Los seleniatos alcalinos y el ácido selénico no se reducen con dióxido de azufre solo, pero se reducen fácilmente con solución saturada de dióxido de azufre, en ácido clorhídrico concentrado. Debe recordarse que se pueden producir pérdidas apreciables de selenio cuando se calientan las soluciones de sus compuestos en ácido clorhídrico concentrado; si se calientan a temperaturas menores que 100° C, soluciones diluídas en ácido diluído (concentración < 6 N), las pérdidas son desestimables.

Para el telurio, la precipitación, al estado elemental, con dióxido de azufre es lenta, en solución diluída y no es cuantitativa si hay un exceso de ácido; además, el telurio precipitado está tan finamente dividido, que se oxida fácilmente durante el lavado. Se obtienen resultados satisfactorios, efectuando la reducción con una mezcla de dióxido de azufre y clorhidrato de hidrazina, pudiéndose, así, determinar telurio en teluritos y teluratos. También, se emplea como reductor, un exceso de hipofosfito de sodio, en presencia de ácido sulfúrico diluído.

Se describen a continuación dos métodos para la determinación de mezclas de selenio y telurio. Las muestras en que se ha de determinar el selenio y/o telurio, corrientemente se encuentran constituídas por selenio y/o telurio al estado elemental, impuros, o por seleniuros y telururos. Para solubilizar la muestra, se la disgrega mezclándola íntimamente con 2 partes de carbonato de sodio y una parte de nitrato de potasio, en un crisol de níquel; se cubre con una capa de la mezcla fundente, oxidante, mencionada; se calienta gradualmente hasta fusión. El producto de la fusión se extrae con agua y se filtra. Se determinan selenio y telurio, en el filtrado.

A. Determinación de selenio. — Técnica A. — El selenio debe estar al estado tetravalente y la solución no debe contener más de 0,25 g de selenio, en un volumen de 150 ml. Se satura con dióxido de azufre la solución fría (15 - 20° C) de selenio, en ácido clorhídrico de una concentración no menor que el 28 por ciento, en volumen (3,4 *N*). Se deja en reposo hasta que el selenio rojo sedimente, se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava bien con ácido clorhídrico concentrado, agua fría, hasta eliminación de cloruro y finalmente alcohol y éter. Se seca el precipitado a 30 - 40° C, para eliminar el éter y, después, a 100 - 110° C, hasta constancia de peso. Se pesa Se.

Nota. Un método más simple para secar y pesar el precipitado de selenio, consiste en tratarlo, una vez filtrado por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, cinco o

seis veces con pequeños volúmenes de alcohol puro y, después, en igual forma, con éter anhidro. El precipitado se seca succionando con la trompa de agua, durante 10 minutos; se limpia el crisol con un paño o repasador limpio, de lino, se lo deja en un desecador, al vacío, durante 10 minutos y se pesa Se.

Técnica B. — Pueden determinarse los selenitos y seleniatos por el método siguiente: a la solución (25 ml), que no debe contener más de 0,3 g de selenio, se le agrega 50 ml de ácido clorhídrico concentrado, que se ha saturado, en frío, con dióxido de azufre. La precipitación de selenio rojo se produce casi inmediatamente. Se deja en reposo durante 2 horas, se calienta sobre plancha (bajo campana de gases) para eliminar el dióxido de azufre y la mayor parte de ácido clorhídrico, y transformar el selenio rojo en negro. Se diluye con agua, a 50 ml y se hierve suavemente, durante cierto tiempo, para disolver las sales solubles que pudieran impurificar el selenio. Se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, se lava con agua, hasta eliminación de cloruro y, finalmente, con alcohol. Se seca a 100 - 110° C hasta constancia de peso. * Se pesa Se.

B. Determinación de telurio. — Técnica A. La solución no debe contener más de 0,2 g de telurio, en 50 ml de ácido clorhídrico 3 *N* (25 % en volumen). Se calienta a ebullición, se agregan 15 ml de solución saturada de dióxido de azufre recién preparada, 10 ml de una solución acuosa de clorhidrato de hidrazina al 15 por ciento y 25 ml más de solución saturada de dióxido de azufre. Se hierve hasta que el precipitado sedimente en una forma fácil de filtrar; esta operación no requiere más de 5 minutos. Se deja sedimentar, se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, e inmediatamente se lava con agua caliente hasta eliminación de cloruro. Finalmente, se lava con alcohol, para eliminar el agua y evitar la oxidación. Se seca a 105°C hasta constancia de peso. Se pesa Te.

También, puede emplearse el siguiente método de reducción, que es particularmente valioso para la determinación de pequeñas cantidades de telurio. A la solución, que puede contener hasta 0,01 g de telurio en 90 ml, se le agregan 10 ml de ácido sulfúrico (1 + 3), y después, 10 g de hipofosfito de sodio. Se calienta a bañomaría, durante 3 horas, se filtra y se pesa, el precipitado de telurio, como se describió anteriormente.

Técnica B. Se disuelve la muestra (telurio elemental, óxido

* También puede emplearse la técnica del alcohol puro-éter anhidro, dada en la nota a la Técnica A.

o telurito) en ácido clorhídrico concentrado o en solución de hidróxido de potasio al 10 por ciento, empleando 2 ml por cada 0,2 g de óxido. Si la solución es alcalina se la acidifica con ácido clorhídrico y se diluye a 200 ml con agua a ebullición. Se agrega un ligero exceso de solución diluída de amoníaco y se acidifica con ácido acético. Se deja enfriar después de precipitado el dióxido cristalino. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado, se lava con agua caliente y se seca a 105°C, hasta constancia de peso. Se pesa TeO_2.

C. Determinación de selenio y de telurio, en una misma muestra. — *Técnica A.* Se disuelve la mezcla de óxidos (no más de 0,25 g de los óxidos de selenio y de telurio), en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se agrega, mientras se agita, 50 ml de ácido clorhídrico concentrado, saturado con dióxido de azufre a temperatura ambiente. Se deja la solución en reposo hasta que haya sedimentado el selenio *rojo*, se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado, y se prosigue la determinación como se describió en *A*.

Técnica A. Se reserva el filtrado y los lavados con ácido clorhídrico y con agua. Se concentran los lavados a bañomaría, a menos de 100°C (a más de 100°C se pierde telurio, que se evapora como cloruro), hasta 50 ml y se determina el telurio como se describió en *B, técnica A.*

Técnica B. Se disuelve la mezcla de óxidos (no más de 0,25 g de los óxidos de selenio y de telurio) en 40 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se agrega 10 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 25 por ciento y se calienta a 90°C durante 4 horas. Se filtra el selenio *negro* por crisol filtrante, tarado, se lava con agua, y después con alcohol. Se seca, a 110°C, hasta constancia de peso. Se determina el telurio en el filtrado, como se describió en *B, técnica A.*

PLATINO

IV, 25.

Consideraciones generales. — El platino puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como platino metálico. — Se trata la solución de platino con ácido fórmico, de preferencia a *p*H 6, y se pesa el precipitado de platino.

B. Como cloroplatinato de amonio $(NH_4)_2[PtCl_6]$, *pesando platino.* — Si sólo hay platino en la solución, en ácido clorhídrico, se lo puede precipitar como cloroplatinato de amonio, agregando una solución de cloruro de amonio, a media saturación. Se lava, calcina cuidadosamente, y se pesa platino.

A. Determinación como platino metálico. — *Técnica.* Debe eliminarse el ácido nítrico y/o el ácido clorhídrico que se halle en exceso. La solución de platino, que no debe contener otros metales de su grupo (rutenio, rodio, paladio, osmio e iridio), ni oro, se evapora a bañomaría hasta consistencia de jarabe *(siruposa)*, para eliminar la mayor parte de ácido clorhídrico. Si hubiera ácido nítrico, se disuelve el residuo en 5 ml de agua, se calienta a bañomaría durante unos minutos, se agrega 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora, de nuevo, hasta consistencia de jarabe. Se disuelve el residuo en agua y se diluye de modo que la solución no contenga más de 0,5 g de platino por 100 ml. Para cada 100 ml de solución se agregan 3 g de acetato de sodio anhidro y 1 ml de ácido fórmico. Se calienta a bañomaría durante varias horas. Se filtra por papel de filtro cuantitativo. Se agregan al filtrado un poco más de acetato de sodio y ácido fórmico y se digiere para tener la seguridad de que la precipitación es cuantitativa. Se lava, el precipitado, con agua hasta eliminación de cloruro, se seca y se calcina el papel de filtro, conjuntamente con el precipitado (secc. *II, 36 A*), hasta constancia de peso. Se pesa Pt.

B. Determinación de platino precipitándolo como cloroplatinato de amonio. — *Técnica.* Al efectuar esta determinación sólo puede haber ácido clorhídrico. La solución no debe contener oro (se lo puede separar por adiciones cuidadosas de ácido sulfuroso o de hidroquinona a la solución clorhídrica 1 - 2 *N*) ni los otros metales del grupo del platino. Si hay ácido nítrico, se lo debe eliminar, mediante varias evaporaciones con ácido clorhídrico concentrado. Se disuelve el residuo en 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 20 ml de agua caliente y luego se agrega lentamente un volumen igual de solución de cloruro de amonio, a media saturación (20 %). Se deja en reposo durante varias horas, o hasta el día siguiente. Se filtra el precipitado, se lava con solución de cloruro de amonio (al 10 %) y, finalmente, dos veces con agua fría. Se pasa el papel de filtro, con el precipitado, a un crisol Main Smith (secc. *II, 36 B*); se calienta muy lentamente al principio (para evitar que se produzcan pérdidas) y, finalmente, se eleva la temperatura hasta el rojo vivo. Se calcina hasta constancia de peso. Se pesa Pt.

Con la técnica anterior no se obtienen resultados satisfactorios si hay otros metales del grupo del platino, por lo que se la

debe modificar en la forma siguiente: Mediante un chorro de piseta se vuelve a pasar el precipitado de cloroplatinato de amonio al vaso en que se efectuó la precipitación y se lava el filtro a fondo con agua caliente. Se acidula la solución (150 ml por cada 1 g de platino) con ácido clorhídrico, se la hace hervir vigorosamente y se la mantiene en agitación, introduciendo un tubo de vidrio por el que pasa una corriente rápida de cloro (la operación debe efectuarse bajo campana de gases, con buen tiraje). Cuando se haya disuelto el precipitado (luego de unos minutos) se interrumpe la corriente de cloro y se lava el tubo con agua caliente. Se tiene así una solución de ácido cloroplatínico. Se agrega, entonces, una cantidad suficiente de solución de cloruro de amonio como para precipitar el platino (6 ml de una solución de cloruro de amonio al 10 % para 1 g de platino) y se evapora (en la plancha), hasta obtener unos 20 ml. Se deja enfriar y se agrega 20 ml de solución saturada de cloruro de amonio. Después de varias horas, se filtra el precipitado cristalino de cloroplatinato de amonio, se lava con solución de cloruro de amonio (al 10 %) y, después, con un volumen pequeño de agua fría. Se calcina cuidadosamente y se pesa Pt.

PALADIO

IV, 26.

Consideraciones generales. — Puede determinarse el paladio en las formas siguientes:

A. Como cianuro paladioso, $Pd(CN)_2$ *pesando paladio metálico.* — Es un método bastante eficiente, sobretodo si debe operarse con cantidades relativamente grandes de paladio, pues el precipitado es bastante denso.

B. Como paladio dimetilglioxima, $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$. — Es uno de los mejores métodos para la determinación de paladio. No debe haber oro, porque se reduce y precipita como metal aun en soluciones frías. Los otros metales del grupo del platino, no interfieren. Si hay una cantidad moderada de platino se produce una contaminación pequeña del precipitado; pero, con cantidades mayores de platino, debe efectuarse una reprecipitación. El precipitado se disuelve, por digestión, a bañomaría, con un pequeño volumen de agua regia, diluída al medio con agua; la solución resultante, se diluye con bastante agua y el paladio se reprecipita con dimetilglioxima.

Un inconveniente en la precipitación de paladio con dimetilglioxima, es que el precipitado es voluminoso, por esto, si hay

mucho paladio, debe tomarse una parte alicuota de la solución o emplear el método del cianuro.

C. Como paladio 1-2 ciclohexandionadioxima, $Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$. —Las sales de paladio dan con la 1 - 2 ciclohexandionadioxima (nioxima) a *p*H 1 - 5, un compuesto muy escasamente soluble de color amarillo, de $Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$. El precipitado puede filtrarse de la solución caliente, después de una digestión breve. La nioxima, a diferencia de la dimetilglioxima, es soluble en agua, y no existe, entonces, peligro de que el precipitado de paladio esté contaminado con un exceso de reactivo. El precipitado es voluminoso, por lo que la determinación debe efectuarse con cantidades no mayores que 20 - 30 mg de paladio. Los aniones comunes no interfieren, ni tampoco el berilio, aluminio, lantano, uranio hexavalente y los alcalinotérreos. El platino no interfiere, en cantidades no mayores que el paladio; el ion auroso a 60°C se reduce parcialmente a oro metálico.

El paladio puede precipitarse con α-nitroso-β-naftol (precipitado pardo que, por calcinación, se reduce a metal, y se pesa Pd) y también con salicilaldoxima (el precipitado, después de secado a 110°C, se pesa como $Pd(C_7H_6O_2N_2)_2$). Estos dos métodos permiten separar paladio de platino.

A. Determinación de paladio como cianuro paladioso. — Técnica. Esta determinación debe efectuarse bajo campana para gases, con buen tiraje. La solución, que puede tener hasta 0,3 g de paladio se lleva casi a neutralidad, con carbonato de sodio y se agrega un exceso de solución de cianuro de mercurio. Se calienta a bañomaría, hasta eliminación de ácido cianhídrico *. Se deja sedimentar el precipitado de color amarillo pálido. Se filtra el precipitado por papel de filtro cuantitativo. Se lava primero por decantación y, después, en el filtro, con agua fría. Se seca y se calcina en un crisol, tarado, hasta constancia de peso, a la mayor temperatura de un mechero tipo Méker. Se pesa Pd.

B. Determinación de paladio con dimetilglioxima. — Técnica. La solución, en ácido clorhídrico o nítrico 0,25 *N*, no debe contener más de 0,1 g de paladio en 250 ml, ni tampoco níquel ni oro. Se agrega, a temperatura ambiente, solución de dimetilglioxima al 1 por ciento, en alcohol de 95 por ciento. Se requiere 2 - 5 ml de la solución del reactivo por cada 100 mg de paladio. Se deja en reposo durante 1 hora y, después, se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se investiga paladio, en el filtrado, con una cantidad pequeña

* Se puede reconocer la presencia de ácido cianhídrico mediante un papel de filtro humedecido con reactivo acetato de cobre - acetato de bencidina. *(N. del T.)*

del reactivo, para comprobar que la precipitación ha sido cuantitativa. Se lava a fondo, el precipitado amarillo-anaranjado de paladio dimetilglioxima, primero con agua fría y, después, con agua caliente. Se seca a 110°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$.

C. Determinación de paladio con 1-2 ciclohexandionadioxima. Técnica. La solución (200 ml) puede contener 5 - 30 mg de paladio, y el *p*H puede estar comprendido entre 1 y 5. Se calienta la solución a 60°C y se agrega, lentamente, mediante pipeta graduada, mientras se agita, 0,50 ml de una solución acuosa de nioxima al 0,8 por ciento (1), por cada miligramo de paladio. Se digiere la solución a 60°C durante 30 minutos, agitando con frecuencia; se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado y se lava bien con agua caliente. Se seca a 110°C hasta constancia de peso, y se pesa $Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$.

Nota. 1. La preparación de 1-2 ciclohexandionadioxima (nioxima) se describe en *Text-Book of Practical Organic Chemistry (including Qualitative Organic Analysis)*, Arthur I. Vogel, Second Edition, 1951 (Longmans, Green).

ORO

IV, 27.

Consideraciones generales. — El oro se determina casi siempre como metal. Los reductores, que se emplean generalmente, son: dióxido de azufre, ácido oxálico y sulfato ferroso. La solución no debe contener ácido nítrico libre; cuando hay ácido nítrico se lo elimina por repetidas evaporaciones con ácido clorhídrico concentrado y, la solución, se diluye con agua. Empleando ácido sulfuroso, pueden coprecipitar cantidades pequeñas de metales del grupo del platino (particularmente platino) con el precipitado de oro. Por esto, es comúnmente necesario redisolver el precipitado en agua regia diluída y reprecipitar el oro; con el ácido oxálico se consigue una mejor separación de los metales del grupo del platino, en la segunda precipitación, aunque el oro precipita finamente dividido. Con sulfato ferroso se obtienen resultados satisfactorios para el oro, pero su empleo motiva ciertas dificultades, si, después, deben determinarse los metales del grupo del platino. La reducción con el ácido oxálico es lenta y el precipitado que se forma es difícil de filtrar.

Los mejores resultados se obtienen empleando hidroquinona como reductor. La precipitación en solución caliente de ácido clorhídrico 1 - 2 *N* es rápida, el oro se filtra rápidamente y la

coprecipitación de los metales del grupo del platino es muy pequeña. La precipitación, en frío, es cuantitativa en 2 horas. En el filtrado, el paladio puede precipitarse directamente con dimetilglioxima, mientras que el platino se puede determinar, ya sea evaporando a sequedad para destruir la materia orgánica y tratando luego con una cantidad pequeña de agua regia, o bien, reduciendo con formiato de sodio y ácido fórmico.

También puede separarse el oro en soluciones de ácido clorhídrico, de los metales del grupo del platino, por extracción con éter o con acetato de etilo (secc. *I, 71*); excepto casos especiales, estos métodos no ofrecen ventajas sobre los de reducción a metal.

Determinación de oro como oro metálico. — Técnica A. La solución, de 0,1 g de oro, no debe contener más de 5 ml de ácido clorhídrico por cada 100 ml de solución, ni plomo, selenio, telurio, ni los alcalinotérreos. Se agrega 25 ml de solución saturada de dióxido de azufre, recién preparada y se digiere durante 1 hora, a bañomaría, para que el oro precipitado sea fácil de filtrar. Se agrega 5 - 10 ml más de la solución de dióxido de azufre y se deja enfriar. Si la solución, ya fría, tiene fuerte olor a dióxido de azufre, la precipitación de oro ha sido cuantitativa. Una parte pequeña del metal precipitado se encuentra finamente dividido, por lo que es conveniente agregar una suspensión de pulpa o pasta de papel de filtro preparada con acelerador Whatman o con tabletas sin cenizas Whatman, antes de filtrar. Se decanta la solución sobrenadante, se filtra por papel de filtro Whatman nº 42 ó 542, de preferencia con pulpa de papel, pasando la menor cantidad posible del precipitado al filtro, a no ser que se considere suficiente una sola precipitación, lo que ocurre cuando hay cantidades muy pequeñas de platino o paladio. Se lavabien, por decantación, con ácido clorhídrico diluído (1 + 99), caliente. Se pasa el filtro al vaso de precipitados y se redisuelve el oro en agua regia diluída; se emplean 8 ml de ácido clorhídrico concentrado, 2 ml de ácido nítrico concentrado y 10 ml de agua, para cada gramo, o menos, de oro. Se filtra con pulpa de papel y se lava a fondo con ácido clorhídrico diluído (1 + 99), caliente. Se evapora el filtrado a sequedad, a bañomaría, se agrega 2 - 3 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora, de nuevo hasta sequedad; se repite esta operación 2 veces, para eliminar todo el ácido ntrico. Se trata el residuo con 3 ml de ácido clorhídrico concentrado, 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado y 75 ml de agua; si se separa una cantidad pequeña de oro, no se la toma en cuenta; se digiere la solución a bañomaría, durante, por lo menos, 4 horas. Se filtra el oro por papel de filtro (como se describió anteriormente);

se frotan las paredes internas del vaso con trozos pequeños de papel de filtro cuantitativo, para tener la seguridad de que se ha sacado todo el metal del vaso; se lava con ácido clorhídrico (1 + 99). Se pasa el filtro a un crisol de porcelana o sílice, tarado; se quema el papel, con cuidado, y se calcina hasta constancia de peso. Se pesa Au.

Técnica B. Se agrega, a la solución diluída de oro, que sólo contiene una cantidad pequeña de ácido clorhídrico libre, un gran exceso de solución límpida de sulfato ferroso, se cubre el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se calienta a bañomaría, durante varias horas. Se filtra el precipitado de oro por papel de filtro y se prosigue la determinación como en *Técnica A.*

Técnica C. La solución, de hasta 0,2 g de oro por 50 ml, en ácido clorhídrico 1 - 2 *N* (5 ml de ácido clorhídrico concentrado en 50 ml de agua) no debe contener ácido nítrico. Se calienta al solución hasta ebullición, se agrega un exceso de solución acuosa de hidroquinona al 5 por ciento (3 ml por cada 25 mg de Au) y se hierve durante 20 minutos. Se deja enfriar y se filtra, ya sea por crisol filtrante, de porcelana porosa, tarado, o por papel de filtro Whatman nº 42 ó 542 (secc. *II, 28*); se lava con agua caliente. Las pequeñas partículas de oro que quedan en el fondo del vaso (fáciles de ver, iluminando con una linterna eléctrica) se las puede sacar frotando con pequeños trozo de papel de filtro cuantitativo. El crisol de porcelana porosa se calcina hasta constancia de peso. Si se ha empleado papel de filtro, se pasa éste a un crisol de porcelana o de sílice, tarado, y se prosigue la determinación como se describió en *Técnica A.*

ALUMINIO

IV, 28.

Consideraciones generales. — El aluminio puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como óxido de aluminio, Al_2O_3. — Los detalles de esta determinación, precipitando con solución de amoníaco, se dieron en la Secc. *IV, 9.* Puede obtenerse un precipitado más fácil de filtrar, precipitándolo en solución *ligeramente* ácida, con una mezcla formada por volúmenes iguales de una solución acuosa de yoduro de potasio al 25 por ciento y una solución saturada de yodato de potasio. La mezcla elimina el ácido producido por hidrólisis y hace que la reacción marche de izquierda a derecha:

$$2\,AlCl_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Al(OH)_3 + 6\,HCl \qquad (1)$$

$$6\,HCl + KIO_3 + 5\,KI = 3\,H_2O + 3\,I_2 + 6\,KCl$$

La solución *ligeramente ácida* (200-300 ml) que contenga hasta 0,2 g de aluminio, se trata con un exceso de la mezcla KI-KIO_3; se libera de inmediato yodo. Después de 10 minutos, el yodo se elimina, agregando solución de tiosulfato de sodio, mediante bureta, mientras se agita y, finalmente, se vuelve a agregar unos ml más, en exceso, de solución de tiosulfato. La solución se calienta a bañomaría, durante 45 minutos, agitando con frecuencia. Se filtra el óxido de aluminio hidratado, se lava con agua caliente o con solución de nitrato de amonio, se calcina y se pesa. También puede emplearse este método para la precipitación de cromo y hierro férrico, como hidróxidos en soluciones diluídas, ligeramente ácidas, de sus sales. También puede utilizarse tiosulfato de sodio, para neutralizar el ácido formado por hidrólisis de la sal de aluminio, según la ecuación (1).

$$6\,HCl + 3\,Na_2S_2O_3 = 3\,H_2O + 6\,NaCl + 3\,S + 3\,SO_2$$

La mezcla de hidróxido de aluminio y azufre, que precipita, se filtra y lava fácilmente. En este método la solución diluída se neutraliza con carbonato de amonio hasta que se forme un ligero precipitado, que se redisuelve con un poco de ácido clorhídrico. Se disuelve un exceso de tiosulfato de sodio (2 g) en un volumen pequeño de agua, se agrega a la solución, se calienta a ebullición y se hierve hasta que se elimine el dióxido de azufre. Se agrega solución de amoníaco (1 + 1) hasta que se perciba débilmente su olor, después de haber eliminado soplando los vapores del vaso, y, entonces, la solución se hace hervir durante 2 minutos. Se filtra el precipitado, se lava y se calcina en la forma usual.

La precipitación del hidróxido de aluminio también puede efectuarse mediante otras bases, por ejemplo, fenilhidrazina, piridina, anilina, etc. Entre las bases mencionadas, la *fenilhidrazina se emplea, a veces, para la separación de aluminio del hierro ferroso*, en forma conveniente para su calcinación inmediata y pesada como óxido. (La fenilhidrazina también precipita el cromo, titanio, circonio y torio, debiendo estar en solución, de preferencia, como sulfatos; el berilio no precipita cuantitativamente; las sales férricas y céricas se reducen parcialmente y, entonces, no precipitan cuantitativamente). Para la determinación de aluminio, la solución, en ácido sulfúrico diluído, que no debe contener elementos del grupo II, ni otros que interfieran en la determinación, se alcaliza ligeramente al anaranjado de metilo, con solución de amoníaco, entonces se acidifica, lo suficiente como para redisolver cualquier precipitado que pudiera haberse formado y se diluye a 200 - 300 ml. Se calienta la solución; el hierro se reduce agregando una pequeña cantidad

de solución saturada de bisulfito de amonio o de hidrosulfito de sodio:

$$2\,FeCl_3 + NH_4HSO_3 + H_2O = 2\,FeCl_2 + NH_4HSO_4 + 2\,HCl$$

La solución se neutraliza, de inmediato, con solución de amoníaco, y se agrega 6 - 7 ml de ácido clorhídrico (1 + 1). Se agrega, entonces, 1 - 3 ml de fenilhidrazina pura (de preferencia disuelta en 10 - 20 ml de alcohol al 60 %), según sea la cantidad de aluminio a precipitar y, además, un acelerador de Whatman; la solución se mantiene a ebullición durante 5 minutos después, en caliente, por lo menos, durante 30 minutos más, hasta que sedimente el precipitado coposo. La solución sobrenadante debe ser alcalina al anaranjado de metilo, pero ácida al tornasol. Si el precipitado tiene color pardo, se debe a las impurezas coloreadas de la fenilhidrazina y no a hidróxido férrico. Se filtra el precipitado después de corto tiempo, aun caliente la solución; se lava con solución de sulfito de fenilhidrazina * y se calcina a Al_2O_3, en la forma corriente. Debe tenerse presente que el filtrado no puede emplearse para la determinación de otros elementos, por la dificultad de destruir la materia orgánica que contiene.

B. Como succinato básico de aluminio y, después calcinándolo a óxido, Al_2O_3. — Se puede precipitar aluminio como succinato básico, denso, por ebullición de una solución ácida que contenga ácido succínico y urea. La hidrólisis de la urea forma gradualmente amoníaco, en un medio homogéneo, resultando un *p*H de 4,2 - 4,6.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3$$

El precipitado denso se filtra y se lava fácilmente, y está menos impurificado por adsorción de sales que el precipitado de hidróxido. El succinato básico se transforma, fácilmente, por calcinación, en óxido de aluminio.

Este método permite separar aluminio de cantidades grandes de hierro ferroso, níquel, cobalto, manganeso, cinc, calcio, bario y magnesio. Para separar aluminio de hierro, éste debe ser mantenido al estado ferroso, con fenilhidrazina; al precipitar aluminio, en presencia de cinc, el precipitado contiene una cantidad pequeña de cinc, que se elimina por volatilización a 1000 - 1100°C, en corriente de hidrógeno, en crisol de sílice de Rose, con tapa y tubo interior.

C. Como benzoato de aluminio y, después, calcinándolo a

---

* Se prepara agregando solución saturada y fría de ácido sulfuroso a unos cuantos mililitros de fenilhidrazina, hasta que el sulfito cristalino, que se forma al principio, se redisuelva en el exceso y, después, se agrega, gota a gota, mientras se agita fuertemente, fenilhidrazina, hasta que no se perciba olor a dióxido de azufre. Se diluye 5 - 10 ml de esta solución en 100 ml de agua caliente.

óxido, Al_2O_3. — Se puede precipitar aluminio como benzoato básico, granuloso, con solución de benzoato de amonio, de preferencia a una *p*H 3,5 - 4, que se regula con solución de acetato de amonio; el precipitado se transforma por calcinación en óxido de aluminio; así, puede separarse aluminio de cobalto, níquel, cinc, manganeso, calcio y magnesio, siempre que la cantidad en que se encuentren estos cationes no sea mayor que la del aluminio; si las cantidades son mayores debe efectuarse una reprecipitación.

D. Como 8 - hidroxiquinolato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$. — Los detalles de este método se exponen en la secc. *III, 138 A.* Este procedimiento permite separar aluminio del berilio (ver secc. *IV, 29*), de los alcalinotérreos, magnesio y de fosfato. Para la determinación gravimétrica se emplea una solución de oxina al 5 por ciento, en ácido acético 2 *N*; 1 ml de esta solución es suficiente para precipitar 0,003 g de aluminio. Como práctica para efectuar esta determinación, puede emplearse aproximadamente 0,4 g, pesado al 0,1 mg, de alumbre amónico p. a., disuelto en 100 ml de agua. El precipitado de "oxinato" de aluminio se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava bien con agua caliente, se seca a 130 - 140°C, hasta constancia de peso, y se pesa $Al(C_9H_6ON)_3$.

A. Determinación de aluminio como óxido, Al_2O_3. — *Técnica.* Ver secc. *IV, 9.*

B. Determinación de aluminio como succinato básico y, calcinándolo a óxido. — Técnica. La solución, en ácido clorhídrico, debe contener alrededor de 0,1 g de aluminio. Se agrega solución diluída de amoníaco, hasta obtener un ligero enturbiamiento; la cantidad pequeña de precipitado formado se redisuelve con ácido clorhídrico diluído, y se agrega 1 - 2 gotas en exceso. Se agregan una solución de 5 g de ácido succínico p.a., en 100 ml de agua, 10 g de cloruro de amonio y 4 g de urea; se diluye a 500 ml, con agua destilada. Se calienta a ebullición durante 2 horas más, después que la solución se haya enturbiado * (45 minutos). Se deja sedimentar el precipitado durante unos minutos, se agrega un "acelerador" Whatman; se filtra y se lava 10 veces con una solución de ácido succínico al 1 por ciento, neutralizada al rojo de metilo con solución de amoníaco. Si hubiera algo de precipitado adherido a las paredes del vaso, se lo disuelve en una cantidad pequeña de ácido clorhídrico diluído, se agre-

* El período de ebullición (después que ha aparecido el enturbiamiento) puede reducirse a 1 hora neutralizando parcialmente la solución caliente, al azul de bromofenol o al anaranjado de metilo, y agregando, gota a gota, solución diluída de amoníaco; en esta forma aparece una opalescencia muy tenue.

ga una gota de rojo de metilo o de rojo de fenol, como indicador y, después, se alcaliza con solución diluída de amoníaco; se filtra el precipitado de hidróxido de aluminio por otro papel de filtro pequeño y se lava con solución de nitrato de amonio al 2 por ciento. Se colocan ambos papeles de filtro juntamente con los precipitados, en un crisol de sílice o, de preferencia, de platino, y se calcina a 1200°C, hasta constancia de peso (secc. *IV, 9*). Se pesa Al_2O_3.

C. Determinación de aluminio como benzoato básico y calcinándolo a óxido. — *Técnica.* A la solución ligeramente ácida (comúnmente de ácido clorhídrico) que contenga alrededor de 0,1 g de aluminio, en un volumen de 250 - 300 ml, se agregan 1 g de cloruro de amonio, 20 ml de solución de benzoato de amonio al 10 por ciento y unas gotas de indicador azul de bromofenol. Se calienta hasta 80°C, se agrega cantidad suficiente de ácido clorhídrico diluído, como para disolver el precipitado de benzoato de aluminio (el ácido benzoico que se separa en frío se disuelve durante el calentamiento) y se agrega, lentamente, solución diluída de amoníaco, mediante bureta, mientras se agita hasta que el indicador vire y comience a formarse un precipitado. Se hierve la solución durante 1 - 2 minutos, después de lo cual se produce más precipitado y se forma el precipitado granuloso. Generalmente, en este punto, la solución se vuelve ligeramente ácida; se continúa agregando, mediante bureta, solución diluída de amoníaco, hasta que el indicador presente el color rojo-azul que corresponde a *p*H 3,5 - 4. Se mantiene la solución a ebullición incipiente, durante 2 - 3 minutos, y se digiere a bañomaría, durante 30 minutos y, después de este tiempo el precipitado ya debe haber sedimentado. Se filtra por papel de filtro cuantitativo y se lava 10 veces con una solución caliente de lavado, que contenga 1 g de benzoato de amonio y 2 ml de ácido acético glacial, por 100 ml (*p*H 3,8). Se calcina hasta constancia de peso, como en B, y se pesa Al_2O_3.

BERILIO

IV, 29.

Consideraciones generales. — La determinación de berilio, hasta el año 1927, se hacía precipitándolo como hidróxido, $Be(OH)_2$, con solución de amoníaco en presencia de cloruro o de nitrato de amonio y, después de calcinarlo, se pesaba como óxido, BeO. El método no es muy satisfactorio, debido a que el precipitado es gelatinoso, se adhiere a las paredes del vaso y,

además, puede estar impurificado por adsorción, lo que motiva errores por exceso, en la determinación de berilio y, por defecto, en otras determinaciones que deban efectuarse en el filtrado. El hidróxido de berilio precipita, generalmente, conjuntamente con el hidróxido de aluminio, al que se asemeja en muchas propiedades; a continuación se detallan dos métodos para separar berilio de aluminio.

El hidróxido de berilio se lo puede obtener en una forma compacta y fácil de filtrar, según la técnica propuesta por L. Moser en 1927, precipitándolo en solución neutra, en presencia de nitrito de amonio y alcohol metílico, calentando a 70°C y haciendo pasar una corriente de aire a través de la solución. Este método permite la separación de todos los elementos de los grupos analíticos siguientes con excepción de bario que puede eliminarse previamente como sulfato; el cadmio y talio, no interfieren.

También puede determinarse berilio precipitándolo con solución amoniacal de tanino. El aluminio, cromo, hierro férrico, torio, circonio y titanio precipitan con el tanino, en solución de ácido acético y el berilio no precipita en estas condiciones; de esta manera, se tiene un método conveniente para separarlo de estos cationes. El hierro férrico, puede reducirse parcialmente a ferroso; para evitar esta reducción se agregan unas gotas de solución de peróxido de hidrógeno, agua oxigenada de 10 volúmenes, al efectuar la precipitación con tanino.

El berilio puede separarse cuantitativamente del aluminio y del hierro mediante oxina. Se precipitan primero el aluminio y el hierro, en solución de ácido acético y acetato de amonio como oxinatos, luego se alcaliza el filtrado con solución de amoníaco y precipita el berilio.

Se ha comprobado (Stevens y Carron, 1946) que el método de la oxina para la separación de aluminio y hierro, está afectado por pérdidas pequeñas de berilio. Se obtienen resultados excelentes separando primeramente el hierro, por el método del cupferrón, destruyendo el exceso de cupferrón y precipitando los fosfatos de berilio y de aluminio, con solución de fosfato de amonio, a un *p*H de 6,2 (indicador rojo de metilo). La mezcla de los fosfatos, a diferencia de los óxidos, se disgrega fácilmente, por fusión, con carbonato de sodio, en crisol de platino; digeriendo después el producto de la fusión con agua y dejándolo en reposo hasta el día siguiente; el óxido hidratado de berilio queda cuantitativamente en el residuo, mientras que el óxido de aluminio y también el fosfato y la sílice, se disuelven como sales de sodio (aluminato, fosfato y silicato). Se filtra el óxido de berilio *(berilia)*, se lava, se calcina y se pesa BeO.

En todos estos métodos, se pesa óxido de berilio, que es algo

higroscópico. El residuo calcinado debe enfriarse en un desecador, cargado con ácido sulfúrico concentrado * o pentóxido de fósforo, de preferencia en un recipiente para pesadas, tapado y tarado, y se pesa, después de unos 25 minutos, rápidamente, para reducir, al mínimo, los errores por hidratación.

A. Determinación de berilio por precipitación con solución de amoníaco. — Técnica. La solución de alrededor de 0,1 g de berilio (200 ml) preparada con ácido nítrico o clorhídrico, debe ser casi neutra y no debe contener ninguna otra sustancia precipitable con solución de amoníaco. Se calienta a ebullición y se agrega, lentamente, mientras se agita, solución diluída de amoníaco, hasta un *muy ligero* exceso. Se agrega un acelerador o media tableta de pasta de papel de filtro, sin cenizas, de Whatman, se hierve durante 1-2 minutos y se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541. Se pasa la mayor parte del precipitado, mediante chorro de piseta, con una solución caliente de nitrato de amonio al 2 por ciento. Se saca el precipitado que adhiere a las paredes del vaso, disolviéndolo en un volumen pequeño de ácido nítrico diluído, calentando hasta ebullición y reprecipitándolo como en la primera precipitación. Se filtra por el mismo papel y se lava a fondo con la solución de nitrato de amonio. Se coloca el papel de filtro con su precipitado, en un crisol de sílice, o de platino, de preferencia del tipo de Main Smith, tarado; se seca, se calienta a baja temperatura, hasta eliminación del carbón y, finalmente, se calcina con mechero tipo Méker (a unos 1000°C) **. Se deja enfriar en un desecador cargado con ácido sulfúrico concentrado * o pentóxido de fósforo y, después de 25 minutos, se pesa rápidamente. Se repite la calcinación hasta obtener constancia de peso. Se pesa BeO.

A'. Determinación de berilio por hidrólisis con nitrito de amonio. — Técnica. La solución, ligeramente ácida, debe contener alrededor de 0,1 g de óxido de berilio por cada 100 ml. Se neutraliza con carbonato de sodio y se elimina la ligera opalescencia que se produce con unas gotas de ácido diluído. Se calienta la solución a 70°C, se hace pasar una corriente de aire y se agregan, mientras se agita, 50 ml de solución de nitrito de amonio al 6 por ciento y 20 ml de alcohol metílico, por cada 0,1 g de óxido de berilio que se sospecha que contiene la solución. Se eliminan de esta manera los óxidos de nitrógeno, como nitrometano. La solución se enturbia después de unos minutos. Se prosigue a ebullición suave durante unos 30 minutos, para

* O bien, de preferencia, cargado con óxido de calcio en trozos pequeños. *(N. del T.)*

** Esta calcinación debe efectuarse bajo campana, con buen tiraje, pues el óxido de berilio *es muy tóxico. (N. del T.)*

finalizar la precipitación. Se agrega 10 ml más de alcohol metílico y, después de 10 minutos, se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541; se lava a fondo, con agua caliente, se seca y se calcina como se describió en *A*. Se pesa BeO.

A". Determinación de berilio, precipitándolo con tanino.— Técnica. La solución con, hasta 0,1 g de óxido de berilio como máximo (300 - 400 ml), debe ser ligeramente ácida y no debe contener los demás cationes, excepto los alcalinos. Se agrega, mientras se agita, 20 - 30 g de nitrato de amonio; se calienta hasta ebullición, y entonces se agrega solución acuosa de tanino, al 10 por ciento (la cantidad de tanino debe ser 10 veces la del óxido de berilio) y después, solución de amoníaco, gota a gota, hasta finalizar la precipitación (la solución debe ser alcalina al papel de tornasol). El precipitado es voluminoso, pero no gelatinoso; se filtra fácilmente y se contrae, por succión, a un volumen relativamente pequeño. Se filtra por papel de filtro Whatman Nº 40 ó 540, que se coloca sobre un cono filtrante de Whatman (endurecido, Nº 51) y se succiona. Se lava con agua caliente. En presencia de cationes alcalinos, se pasa el precipitado al vaso, mediante un chorro de piseta, se lo disuelve con una cantidad pequeña de ácido clorhídrico o sulfúrico, se calienta a ebullición y se precipita con solución de amoníaco, en igual forma en que se efectuó la primera precipitación. Se filtra, se seca el papel con el precipitado, a 100 - 130°C; se pasa a un crisol de sílice, o de platino, tarado, de preferencia del tipo de Main Smith; se calienta, se agregan unas gotas de ácido nítrico concentrado (para oxidar la materia orgánica), se calcina fuertemente, se deja enfriar en un desecador y se pesa rápidamente BeO.

B. Determinación de berilio, en presencia de aluminio, cromo, hierro, torio y vanadio, con tanino.— Técnica. La solución neutra debe tener un volumen de 300 - 400 ml (que depende de los otros cationes que contenga: aluminio, cromo, etc.; cantidad que no debe exceder de 0,1 g). Se agregan 30 - 40 g de acetato de amonio, 20 - 25 g de nitrato de amonio y 15 - 20 ml de ácido acético 2 *N*. Se hierve la solución y se precipita, mientras se agita, agregando un exceso, ya sea de solución acuosa de tanino al 10 por ciento, o al 3 por ciento, en solución saturada de acetato de amonio. Se filtra, por succión, el complejo de tanino por papel de filtro, como en *A"*, y se lava con solución diluída de nitrato de amonio. Se pasa, con chorro de agua caliente, mediante piseta, el precipitado al vaso y se lo disuelve, agregando ácido sulfúrico diluído a la solución caliente. La solución resultante, se lleva casi a neutralidad con solución de amoníaco y se repite la precipitación, con acetato de amonio,

nitrato de amonio y ácido acético en la forma ya indicada. Después que el precipitado haya sedimentado, se decanta la solución límpida sobrenadante, filtrando por el filtro empleado en la primera filtración; se lava el precipitado por decantación con solución caliente de nitrato de amonio; se pasa el precipitado totalmente al filtro y se continúa lavando con solución caliente de nitrato de amonio, hasta eliminación de sulfato (se investiga sulfato, en una porción del filtrado, con cloruro de bario y ácido clorhídrico). Se comprueba si precipita más berilio en el filtrado y lavados reunidos, agregando más solución de tanino (si fuera necesario), y después un exceso de solución de amoníaco. La determinación se prosigue, hasta el fin, como en *A"*. Se pesa BeO.

Si hay hierro férrico, para que no se reduzca a ferroso, se agregan unas gotas de solución de peróxido de hidrógeno, agua oxigenada de 10 volúmenes, antes de efectuar la precipitación con solución de tanino.

Si la solución contiene titanio y/o circonio, se los separa precipitándolos en una concentración mayor de ácido, porque los complejos del tanino de estos cationes son menos solubles que el de berilio; es necesario efectuar tan sólo una precipitación; después, en el filtrado de la separación de titanio y/o circonio, se determina berilio. La técnica es la siguiente: A la solución fría (300 ml), se agrega solución de amoníaco hasta que se produzca un enturbiamiento incipiente y, entonces, acetato de amonio (10 g), nitrato de amonio (20 g) y ácido acético al 80 por ciento (25 ml). Se calienta hasta ebullición y se precipita titanio y/o circonio agregando, mientras se agita, solución acuosa de tanino al 10 por ciento, en una cantidad igual a 10 veces el peso de la suma de los óxidos. Se hierve durante unos minutos, se filtra, se lava el precipitado con solución de ácido acético al 10 por ciento, que contenga una cantidad pequeña de nitrato de amonio. Se determina berilio en el filtrado y lavados reunidos, en la forma que ya se ha visto.

Nota. Si sólo se encuentra con el berilio, uno de los cationes anteriores, titanio o circonio, se lo puede determinar calcinando el complejo de tanino obtenido en la solución acética, en la forma corriente, y pesando el óxido correspondiente.

B. Determinación de berilio en presencia de aluminio, mediante oxina. — *Técnica.* Se precipita el aluminio en solución de acetato de amonio-ácido acético (secc. *IV, 28 D*) y se reserva el filtrado. El filtrado se calienta a ebullición y se agrega un muy ligero exceso de solución diluída de amoníaco. El precipitado de hidróxido de berilio, que está coloreado de amarillo o pardo, por adsorción de oxina, se filtra (preferentemente, des-

pués de haber agregado pulpa de papel de filtro, acelerador de Whatman, o un tercio de tableta de pasta de papel de filtro, sin cenizas), por papel de filtro Whatman nº 41 ó 451; se lava a fondo con solución caliente, diluída, de acetato de amonio que contenga unas gotas de solución de amoníaco y se prosigue la determinación como en *A*.

CROMO

IV, 30.

Consideraciones generales. — Se puede determinar cromo en las formas siguientes:

A. Como óxido crómico, Cr_2O_3. — El cromo, en la solución, debe estar como sal crómica. Se lo puede precipitar como hidróxido, de la misma manera que el Aluminio, (secc. *IK, 9*) en presencia de sales de amonio, empleando el menor exceso posible de solución de amoníaco (el precipitado es apreciablemente soluble en un exceso de solución de amoníaco). Es importante ajustar el *p*H de la solución, debido a que el óxido crómico hidratado es anfótero; el color de la solución no permite el empleo de un indicador interno, por lo que el *p*H debe determinarse potenciométricamente. Puede emplearse rojo de metilo como indicador externo.

Con el método del KI-KIO_3 (secc. *IV, 28*) se obtiene un precipitado fácil de filtrar:

$$2\,CrCl_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Cr(OH)_3 + 6\,HCl$$
$$6\,HCl + 5\,KI + KIO_3 = 3\,H_2O + 3\,I_2 + 6\,KCl$$

También puede emplearse el método del benzoato básico (secciones *IV, 28 C* y *IV, 8*).

Se obtienen buenos resultados efectuando la precipitación mediante hidrólisis lenta de cianato de potasio; se forma un precipitado granuloso de hidróxido crómico, que se filtra y lava fácilmente; la técnica correspondiente se describirá detalladamente más adelante.

Los resultados obtenidos por el método del óxido crómico son, con frecuencia, unas décimas por ciento más altos, debido a la formación de cantidades pequeñas de cromato crómico $Cr_2(CrO_4)_3$. En trabajos de precisión, para evitar la oxidación del precipitado, se lo calcina y enfría en atmósfera de hidrógeno.

B. Como cromato mercurioso, Hg_2CrO_4 *y pesándolo como* Cr_2O_3. — El cromo debe estar como cromato y la solución no debe contener cloruro ni cantidades grandes de sulfato. Por

calcinación, el cromato mercurioso se descompone dando óxido crómico. Interfieren muchos cationes y, por esto, el método tiene una aplicación limitada.

C. Como cromato de bario. — El cromo debe estar como cromato. El método es de limitada aplicación, debido a que muchos cromatos son escasamente solubles, lo que motiva numerosas interferencias. Los cloruros no interfieren; pero no debe haber sulfato, pues precipitaría sulfato de bario. Para otras propiedades del cromato de bario véase la secc. *IV, 45 B.*

Para oxidar una *sal crómica a cromato,* se la trata, en una cápsula de porcelana, con unos ml de agua de bromo y, después, con solución recién preparada de hidróxido de potasio, hasta reacción alcalina. Se calienta hasta que desaparezca el olor a bromo.

Para reducir un *cromato a sal crómica,* se acidifica la solución con ácido clorhídrico, se agrega un exceso de ácido sulfuroso recién preparado y se calienta a ebullición hasta eliminar el dióxido de azufre, o bien, se agrega ácido clorhídrico concentrado y un poco de alcohol etílico, y se hierve hasta que no se perciba olor a acetaldehida, y la solución sea de color verde. Como práctica de esta operación, la determinación *A* puede efectuarse empleando dicromato de potasio p.a., previamente secado a 180 - 200° C, durante 1 hora. Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,5 g de dicromato de potasio, se lo disuelve en un vaso de precipitados de 600 ml, en unos 150 ml de agua; se agregan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 15 ml de alcohol etílico y se calienta hasta que la solución sea de color verde, y no se perciba olor de alcohol o de acetaldehida.

A. Determinación de cromo como hidróxido, por hidrólisis del cianato de potasio. — Técnica. — Se pesa, al 0,1 mg, la sal crómica, como para tener alrededor de 0,15 g de cromo (1) y se disuelve en 200 ml de agua fría. Se agregan 5 g de cloruro de amonio y 1 g de cianato de potasio y se agita la solución hasta que se disuelvan. Se calienta *lentamente,* a ebullición, hasta que se haya separado gradualmente el precipitado granular. Se deja sedimentar el precipitado, se decanta la solución turbia, filtrándola por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541 (a) y se lava el precipitado una vez, por decantación, con solución caliente de nitrato de amonio al 2,5 por ciento, ligeramente alcalizada con solución de amoníaco. Se calienta el filtrado hasta ebullición; se agregan unas gotas de indicador alizarina *S* (2) y ácido clorhídrico concentrado, hasta que la solución sea permanentemente de color amarillo y, entonces, se agrega solución de amoníaco, hasta que el indicador vire a rojo. Se filtra el pequeño precipitado que se ha formado, por otro filtro *(b)* y se lava con

solución caliente de nitrato de amonio. Se lava la porción principal del precipitado, por decantación, con solución de nitrato de amonio, se filtra por el papel *(a)* y se lava con la misma solución· Se disuelve la película de precipitado que se adhiere fuertemente al vaso, con unas gotas de ácido clorhídrico; se lo reprecipita, empleando como indicador alizarina *S*, mediante solución de amoníaco en un muy ligero exceso, y se filtra en el segundo filtro *(b)*. Se colocan ambos filtros en un mismo crisol de platino, tarado, se calienta gradualmente y, cuando se ha quemado el carbón, se calcina, durante 10 minutos, a la temperatura más alta de un mechero de tipo Méker, y se pesa Cr_2O_3.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, pueden emplearse unos 2 g, pesados al mg, de alumbre de cromo p. a. $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$.

2. Se prepara la solución del indicador disolviendo 1 g de alizarina en 1 litro de agua y, después, filtrando si fuera necesario.

B. Determinación de cromo precipitándolo como cromato mercurioso. — Técnica. — La solución (1) debe ser neutra o ligeramente ácida y contener aproximadamente 0,1 g de cromo, como cromato (o dicromato), en 100 ml. Se agrega, a la solución fría, un moderado exceso de solución de nitrato mercurioso (2) y se forma un precipitado amorfo, de color pardo, de cromato mercurioso básico. Se calienta a ebullición, agitando con frecuencia, hasta que el precipitado se transforme en cromato mercurioso, cristalino, de color rojo vivo, que sedimenta con rapidez; si la precipitación es cuantitativa, la solución sobrenadante es incolora. Se deja enfriar; se filtra el precipitado por papel de filtro Whatman Nº 40 ó 540 y se lava a fondo con solución acuosa, fría, de nitrato mercurioso. Se seca el papel de filtro conjuntamente con el precipitado, a 100° C. Se pasa el filtro con el precipitado a un crisol, de porcelana o de platino, tarado; se calienta suavemente al principio y, después, con toda la llama de un mechero tipo Méker, en atmósfera oxidante hasta constancia de peso. Se pesa Cr_2O_3. *Debido a la formación de vapores de mercurio, el calentamiento y la calcinación del precipitado, deben efectuarse bajo una campana de gases, con buen tiraje.*

Notas. 1 Para la práctica de esta determinación, puede emplearse una solución que se prepara, pesando al 0,1 mg, 0,5-0,6 g de dicromato de potasio p. a. y disolviéndolo en 250 ml de agua.

2. Se prepara la solución de nitrato mercurioso en la forma siguiente: Se humedece 3-4 g de nitrato mercurioso p.a., en un

tubo de ensayo, con 2 gotas de ácido nítrico concentrado, se agrega 10 ml de agua y se calienta hasta disolución total. La solución de diluye con agua antes de emplearla.

C. Determinación de cromo como cromato de bario.— Técnica.—La solución de alrededor de 0,1 g de cromo, como cromato (1), debe ser neutra o ligeramente ácida de ácido acético, y tener un volumen de 200 - 300 ml. Se calienta la solución a ebullición y se agrega, gota a gota, mediante bureta, mientras se agita, solución de acetato de bario al 10 por ciento, hasta un ligero exceso. Se deja el vaso a bañomaría, hasta que el precipitado sedimente; se comprueba si la precipitación ha sido cuantitativa, agregando un volumen pequeño de la solución del reactivo precipitante. Se deja enfriar, se filtra con suave succión, por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava con agua caliente, hasta que 1 ml de filtrado no se enturbie con unas gotas de ácido sulfúrico diluído. Se prosigue la determinación como se describe en la secc. *IV, 45 B.* Se pesa $BaCrO_4$.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede prepararse una solución, pesando al 0,1 mg, aproximadamente 0,5 g de dicromato de potasio p.a., disolviéndolo en 300 ml de agua, neutralizando con solución de amoníaco, y agregando 1 ml de ácido acético 6 N.

HIERRO

IV, 31.

Consideraciones generales.—El hierro puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como óxido férrico, Fe_2O_3.—La precipitación de hierro como hidróxido férrico con solución de amoníaco, y la transformación en óxido férrico, para pesarlo, se describió detalladamente en la secc. *IV, 8.* La precipitación con solución de amoníaco da un precipitado gelatinoso que presenta cierta dificultad para el lavado y filtrado; ambas operaciones se mejoran mediante el empleo de pulpa de papel de filtro.

A continuación, se describen tres métodos de precipitación, con los que se obtiene hidróxido férrico en una forma relativamente densa y granular, que se lava y filtra fácilmente:

I. Método del cianato de potasio.—Ya fué tratado para el Cromo, en la secc. *IV, 30.*

II. Método de la hexametilentetramina. — Se basa en la hidrólisis lenta de la hexametilentetramina en solución ácida:

$$2\,FeCl_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Fe(OH)_3 + 6\,HCl$$

$$(CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 6\,HCHO + 4\,NH_3$$

(formaldehida)

Mediante este método se puede separar el hierro férrico del manganeso, cinc, cobalto y níquel, pero no del aluminio, cromo y titanio, que también precipitan. Si hay calcio no hay peligro de que precipite como carbonato, como cuando se emplea para efectuar la precipitación solución de amoníaco, que con frecuencia contiene carbonato.

III. Método del hidrato de hidrazina. — Este método es particularmente útil para separar hierro férrico del manganeso. La precipitación debe efectuarse en solución neutra o ligeramente alcalina, debido a que en solución ácida, el hierro se reduce a ferroso.

Las técnicas que corresponden a estos métodos se dan más adelante.

Si la calcinación del precipitado se efectúa en crisol de platino, a una temperatura superior a 1100° C, se produce una reducción a óxido salino, Fe_3O_4, y a una temperatura superior a 1200° C, una porción pequeña de óxido puede reducirse a metal, que forma aleación con el platino. Esto explica, en parte, la contaminación del crisol de platino por el hierro, en el trabajo analítico. No se produce óxido de hierro magnético Fe_3O_4, si se emplea crisol de Main Smith (secc. *II, 36 B*) para efectuar la calcinación.

B. Como cupferrato férrico, calcinándolo a óxido férrico. — Con el cupferrón, sal de amonio de la nitrosofenilhidroxilamina, $C_6H_5N(NO) \cdot ONH_4$, precipitan: el hierro, vanadio, titanio y circonio, en soluciones fuertemente ácidas, lo que permite separarlo del aluminio, cromo, berilio, fósforo, boro, manganeso, cinc, níquel, cobalto y uranio hexavalente (secc. *I, 62 B*). El cobre y torio deben precipitarse en soluciones ligeramente ácidas. Algunos iones (por ejemplo plomo, plata, mercurio, bismuto, tungsteno y cerio), interfieren, pero la mayoría de ellos se pueden separar previamente por otros métodos como ser, por sulfuro de hidrógeno en solución ácida. El precipitado no puede ser pesado como tal, sino que debe ser calcinado a óxido. El calentamiento debe efectuarse muy cuidadosamente en las primeras etapas, para evitar pérdidas mecánicas, debido a que el precipitado húmedo se licúa y produce efervescencia y también, por que una vez seco, al calentarlo, da una cantidad considerable de materia volátil. El precipitado es voluminoso, por lo que se debe

tomar una cantidad de muestra como para obtener 0,1 - 0,2 g de óxido férrico.

C. Como 8-hidroxiquinolinato férrico (oxinato). — Aunque esta determinación está expuesta a muchas interferencias, es de interés, pues se obtiene un complejo férrico cristalino que se puede filtrar por crisol filtrante y pesar, después de secado a 135°C. La coprecipitación del aluminio se elimina manteniendo el *p*H a 3,5 - 4, o mediante una solución reguladora de acetato de amonio - ácido tartárico. Los detalles experimentales, que se exponen más adelante, corresponden a una solución de sal férrica, libre de interferencias.

Se le agrega a 25 ml de la solución de sal férrica (que contenga alrededor de 0,3 g de hierro), solución diluída de amoníaco, hasta que se forme un precipitado persistente, que se redisuelve con un volumen pequeño de ácido clorhídrico *N*. Se agrega entonces una solución de 3 g de acetato de amonio en 125 ml de agua y después, solución de oxina al 2 % en ácido acético *N*, mediante bureta, se agita hasta que haya un exceso; se requiere 12 - 15 ml. Se digiere el precipitado oscuro a 80 - 90°C (a bañomaría) durante 30 minutos; se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (porosidad nº 3), tarado; se lava primero con ácido acético al 1 por ciento y, después, con agua. Se seca a 130 - 140°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Fe(C_9H_6ON)_3$.

A. Determinación de hierro como hidróxido, por hidrólisis del cianato de potasio. — *Técnica.* — La solución (200 ml) debe contener 0,15 - 0,20 g de hierro, al estado férrico. Se agrega unas gotas de ácido clorhídrico concentrado y se calienta a ebullición (1). Se agrega, rápidamente a la solución en ebullición, una solución acuosa concentrada de 2 g de cianato de potasio, mientras se agita fuertemente (2). Se hierve durante 2 - 3 minutos y se deja sedimentar el precipitado. Se lava bien, por decantación, con agua caliente, se filtra y se prosigue la determinación como en la secc. *IV, 30 A*. Es preferible calcinar el papel de filtro húmedo, conjuntamente con el precipitado, en un crisol de Main Smith. Se pesa Fe_2O_3.

Notas. 1. Si la solución amarillenta se oscurece durante el calentamiento, se agrega más ácido clorhídrico, hasta que la solución adquiera su color original.

2. La solución de cianato no debe agregarse de una sola vez, porque se produce demasiada espuma. Es importante que la etapa de sol de hidróxido férrico pase lo más rápidamente posible.

A'. Determinación de hierro como hidróxido, mediante hexametilentetramina. — *Técnica.* — La solución (200 ml) debe ser

ligeramente ácida y contener aproximadamente (0,1 g de hierro, al estado férrico. A la solución fría se le agregan 20 g de cloruro de amonio y, mientras se agita, un exceso de solución acuosa de hexametilentetramina al 10 por ciento. Se deja que el precipitado sedimente, se decanta la solución, se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541, se lava el precipitado por decantación, con agua caliente; se pasa el precipitado al filtro (1) y se continúa lavando con agua caliente. Se calcina el precipitado y se pesa Fe_2O_3.

Nota. 1. Si una película del precipitado adhiere firmemente al vaso, se la disuelve con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado y se repricipita con solución de amoníaco.

A". Determinación de hierro como hidróxido, mediante hidrato de hidrazina. — *Técnica.* — La solución (100 ml) debe contener aproximadamente 0,1 g de hierro, al estado férrico. Se agregan 8 g de cloruro de amonio y unas gotas de indicador rojo de metilo; se neutraliza con solución de amoníaco, a amarillo del rojo de metilo. Se agrega, entonces, de una sola vez, solución de hidrato de hidrazina en un ligero exceso (1), y se hierve durante un breve tiempo. Se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541; se lava con agua caliente que contenga 1 g de cloruro de amonio y 1 ml de hidrato de hidrazina por 100 ml y, finalmente, con agua caliente. Se seca y se calcina de la manera usual. Se pesa Fe_2O_3.

Nota. 1. La solución precipitante se prepara disolviendo 4 ml de hidrato de hidrazina (tóxico) en 100 ml de agua.

B. Determinación de hierro con cupferrón. — *Técnica.* — La solución (1) (150 - 200 ml) debe contener alrededor de 0,1 g de hierro, al estado férrico y ser fuertemente ácida, de ácidos clorhídrico o sulfúrico. A la solución enfriada (a 10°C), se agrega con lentitud, mientras se agita fuertemente, una solución acuosa filtrada, recién preparada, de cupferrón al 5 por ciento, hasta que no se forme más precipitado pardo. La formación de un precipitado blanco de nitrosofenilhidroxilamina, indica que hay exceso de reactivo. Debe mantenerse frío, pues el reactivo se descompone rápidamente, en solución ácida, en caliente. Se agrega un acelerador Whatman, o un tercio de tableta de pasta de papel de filtro, sin cenizas Whatman, se agita durante 2 - 3 minutos y, en seguida, se filtra por papel de filtro Whatman Nº 41 ó 541, de preferencia, con un cono filtrante Whatman. Se lava varias veces con ácido clorhídrico al 10 por ciento en volumen, que contenga 1,5 g de cupferrón por litro, después, dos veces con solución de amoníaco 5 *N*, para eliminar el exceso de cupferrón y, finalmente, una más con agua. Se calcina el

filtro, conjuntamente con el precipitado, en un crisol de porcelana, sílice o platino, tarado (de preferencia en un crisol de Main Smith, secc. *II, 36 B*), muy suavemente al principio, hasta que toda la materia orgánica se haya destruído y, después, fuertemente, hasta constancia de peso. Se pesa Fe_2O_3.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación, puede prepararse una solución, pesando, al 0,1 mg, 0,8-0,9 g de alumbre de hierro, disolviéndolo en 150 ml de agua y acidificando con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado.

2. Debe emplearse una solución recién preparada, debido a que tan sólo se conserva durante 1 - 2 días. El reactivo seco debe conservarse en un lugar frío y oscuro, en un frasco que contenga una bolsita con carbonato de amonio.

NÍQUEL

IV, 32.

Consideraciones generales. — El níquel puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como níquel dimetilglioxima, $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$. — Los detalles de esta determinación figuran en la secc. *IV, 12.*

B. Como níquel salicilaldoxima, $Ni(C_7H_6O_2N)_2$. — El complejo de níquel salicilaldoxima precipita en soluciones neutras o muy ligeramente ácidas (de preferencia a *p*H = 7), a diferencia del de cobre (secc. *IV, 19 C*) que se precipita en presencia de ácido acético. Los detalles experimentales son análogos a los dados para el cobre, excepto que la solución debe ser neutra o muy ligeramente ácida. La técnica para la separación de cobre y níquel con salicilaldoxima, se expone más adelante. No debe haber ion férrico pues interfiere.

C. Como tiocianato de níquel tetrapiridina, $[Ni(C_5H_4N)_5](SCN)_2$; *método de la piridina.* — Es un método rápido, semejante, en ventajas y limitaciones, a los descritos para el cobre (secc. *IV, 19 E*), el cobalto (secc. *IV, 33 D*) y el cinc, (secc. *IV, 34 D*). Una determinación se puede efectuar en unos 30 minutos.

D. Como níquel diciandiamidina, $Ni(C_2H_5ON_4)_2$. — Cuando una solución de sal de níquel se alcaliza fuertemente, con solución de amoníaco y se le agrega solución de hidróxido de sodio o de potasio y sulfato de diciandiamidina *, se forma un preci-

* Diciandiamidina o guanilurea, $H_2N - C(=NH) - NHCONH_2$.

pitado amarillo o anaranjado del complejo níquel diciandiamidina, $Ni(C_2H_5ON_4)_2$. Se lo puede pesar después de secado a 120 - 130°C. Generalmente se prefiere disolver el precipitado en un volumen conocido, en exceso, de ácido clorhídrico, 0,1 *N* y titular el exceso de ácido, por retorno, con solución de hidróxido de sodio 0,1 *N*, empleando rojo de metilo, como indicador:

$$Ni(C_2H_5ON_4)_2 + 4\,HCl = 2\,(C_2H_6ON_4HCl) + NiCl_2$$

$$1\text{ ml de HCl } 0{,}1\,N \cong 0{,}001\,467\text{ g de Ni}$$

Es un método excelente para la determinación *volumétrica* de níquel.

Cantidades no muy grandes de hierro, aluminio, cromo, cinc, cobalto, titanio y circonio no interfieren; pero no debe haber cobre, pues da un precipitado rojo, $Cu(C_2H_5ON_4)_2$. El cobalto da una coloración rojo-violeta y, si está presente en concentración alta, se lo debe oxidar a cobáltico, con peróxido de hidrógeno, en solución amoniacal, o bien puede disminuirse grandemente su coprecipitación, agregando sacarosa. Mediante sulfato de hidrazina se elimina la precipitación de manganeso como óxido hidratado.

El níquel puede determinarse, en aceros, separando previamente el hierro, al estado de cloruro férrico, por extracción con éter (secc. *I, 73 B*) o bien, por el método del acetato básico (secc. *I, 61 B*).

E. Como níquel metálico. — La técnica del método electrolítico se describe en la secc. *IV, 81.*

B. Determinación de níquel en presencia de cobre, con salicilaldoxima. — *Técnica.* — A la solución de níquel (no más de 0,03 g) y de cobre (0,03 g) que no debe contener ácido mineral libre, se le agrega 1 g de acetato de sodio y 10 ml de ácido acético glacial, por cada 100 ml de solución *. Se agrega solución de salicilaldoxima, en exceso con respecto a la cantidad requerida para precipitar ambos cationes, mientras se agita fuerte la solución. Se filtra el complejo de cobre precipitado, por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado. Se pesa $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Se calcula el peso de cobre en la cantidad de muestra analizada. Se agrega solución diluída de amoníaco, al filtrado y lavados reunidos (diluído a 350 - 400 ml), hasta que la solución sea prácticamente neutra (muy ligeramente ácida o alcalina). Se agita fuertemente para coagular el precipitado de níquel salicilaldoxima. Se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava con agua fría, hasta que los lavados no den coloración con solu-

* El intervalo óptimo de *p*H, para la precipitación de cobre en presencia de níquel, es 2,6 - 3,1.

ción de cloruro férrico y se seca a 100°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Ni(C_7H_6O_2N)_2$. Se calcula el tanto por ciento de níquel, en la muestra analizada.

C. Determinación de níquel por el método de la piridina.— Técnica. La solución (100 ml) alrededor de 0,1 g de níquel (1), debe ser neutra. Se agrega 0,5 - 1,0 g de tiocianato de amonio p.a.; se agita, se calienta a ebullición; se agrega 1-2 ml de piridina pura, e inmediatamente se interrumpe el calentamiento. Se agita durante 2 - 5 segundos o hasta que comience a separarse el precipitado en forma de prismas celestes. (El precipitado se separa inmediatamente o después de un cierto tiempo, según sea la cantidad de níquel presente). Aun caliente, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado, y se emplea *solución 1*, para pasar el precipitado al crisol. Se lava 4 - 5 veces con *solución 2*, después, dos veces con porciones de 1 ml de *solución 3* y, finalmente, cinco o seis veces con porciones de 1 ml de *solución 4*. Se seca en un desecador al vacío, a temperatura ambiente, durante 10 minutos y se pesa. Se repite el secado hasta constancia de peso. Se pesa $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ (2).

Solución 1. 100 ml de agua, 0,4 g de NH_4SCN y 0,6 ml de piridina.

Solución 2. 61,5 ml de agua, 37,0 ml de alcohol al 95 por ciento, 0,1 g de NH_4SCN y 1,5 ml de piridina.

Solución 3. 10 ml de alcohol absoluto y 0,5 ml de piridina.

Solución 4. 20 ml de éter absoluto (secado con sodio) y 2 gotas de piridina.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, se emplea 0,3 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato de níquel o de sulfato de níquel y amonio p.a.

2. Para los detalles experimentales ver en Cobre y Cinc.

D. Determinación de níquel, con sulfato de diciandiamidina. Técnica. A. En una sal de níquel.—Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 0,4 g de sulfato de níquel y amonio p. a., $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$, se disuelve en un volumen pequeño de agua, en un vaso de precipitados de 250 ml; se agregan 6 ml de solución concentrada de amoníaco y 50 ml de solución acuosa de sulfato de diciandiamidina al 3 - 4 por ciento. Se enfría y se agrega solución de hidróxido de potasio al 20 por ciento (se requieren unos 5 ml), se agita hasta que la solución tome un color anaranjado. El complejo anaranjado (amarillo) precipita rápidamente. Se deja en reposo durante varias horas o hasta el día siguiente. Se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinteri-*

zado (porosidad nº 3), tarado; se lava con solución de amoníaco al 2 por ciento y, después, con una cantidad pequeña de alcohol; se seca a 120 - 130°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Ni(C_2H_5ON_4)_2$. El precipitado es algo higroscópico, por lo que debe pesarse rápidamente.

Es preferible efectuar la valoración volumétricamente. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio *sinterizado*, usando para mantener el crisol el adaptador de goma que se muestra en la fig. II, 31, 3. Se lava el precipitado con solución de amoníaco al 2 por ciento, para eliminar el hidróxido de potasio libre y, después, con alcohol puro hasta la eliminación del amoníaco (se investiga amoníaco con papel de nitrato mercurioso). Se retira el crisol del adaptador de goma, se lo invierte, se lo coloca sobre el anillo de goma * y se aplica succión; se hace pasar el precipitado del crisol al frasco para filtraciones, enviando un chorro de agua, mediante la piseta, dirigiendo el chorro a la placa de vidrio *sinterizado*. Se agregan al frasco de filtración 50 ml de ácido clorhídrico 0,1 *N* y unas gotas de indicador rojo de metilo, se agita suavemente hasta disolución del precipitado y se titula el exceso de ácido con solución de hidróxido de sodio 0,1 *N*. Se calcula el tanto por ciento de níquel en la muestra analizada.

$$1 \text{ ml de HCl } 0{,}1\,N \cong 0{,}001\,467 \text{ g de Ni}$$

B. En un acero al níquel (secc. *IV, 12 B*). Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 1 g de acero al níquel, se disuelve en unos 10 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agrega unos 3 ml de ácido nítrico para oxidar el hierro ferroso. Se calienta a ebullición para terminar la oxidación y eliminar los vapores nitrosos. Se diluye a 200 ml, se agrega lentamente, mediante bureta, mientras se agita, solución diluída de carbonato de sodio, hasta que se forme una ligera opalescencia persistente. Se disuelve el precipitado agregando ácido acético glacial (3 ml); se diluye con 500 ml de agua; se calienta a ebullición, se agrega 6 ml de solución de acetato de sodio al 30 por ciento y se hierve durante 1 minuto. Se agrega un acelerador de Whatman, se deja sedimentar el precipitado durante 3 minutos, se filtra y se lava 3 veces con solución de acetato de sodio al 5 por ciento. Se reserva el filtrado y los lavados reunidos (F). Se agujerea el ápice del filtro, con una varilla de vidrio, y se lava con ácido clorhídrico (1 + 1), caliente, para pasar el precipitado al vaso en que se efectuó la precipitación. Se reprecipita en la forma indicada, neutralizando el ácido con solución de carbonato de sodio; se agrega solución de acetato de sodio y se continúa como

* Puesto sobre otro frasco para filtración o sobre el empleado antes, al que se le ha retirado el filtrado y los lavados, y se lo ha lavado varias veces con agua destilada. *(N. del T.)*

la primera precipitación. Se juntan con (F) el filtrado y lavados de la reprecipitación, y se evapora sobre plancha, hasta un volumen de unos 100 ml. Se agregan 5 ml de solución diluída de amoníaco, 1 g de sulfato de diciandiamidina y 1 g de tartrato sódico potásico y se agita para disolver los reactivos. Se precipita el complejo de níquel diciandiamidina, agregando, mientras se agita, 20 ml de solución de hidróxido de potasio al 20 por ciento. Se prosigue la determinación, hasta el fin, como se describió en *A*.

Se calcula el tanto por ciento de níquel en la muestra de acero al níquel analizada.

También puede eliminarse la mayor parte de hierro de la solución, antes de efectuar la precipitación del complejo de níquel, aplicando la técnica siguiente, que se basa en la extracción del cloruro férrico por el éter etílico, mientras que los cloruros de muchos elementos (incluyendo níquel) no se extraen o sólo se extraen muy poco. Se preparan las soluciones siguientes: *a*) se diluye ácido clorhídrico concentrado con agua destilada, hasta obtener una densidad de 1,10, determinada con densímetro; *b*) se satura el ácido clorhídrico diluído con éter libre de alcohol, agregando pequeñas porciones de éter, enfriando y agitando, hasta que quede una capa de éter sobre el ácido (para 100 ml de ácido se requieren unos 30 ml de éter). Se pesa, al 0,1 mg alrededor de 1 g de acero al níquel; se disuelve en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y se oxida el hierro ferroso con 3 ml de ácido nítrico concentrado. Se evapora la solución hasta un volumen de 5 ml, se enfría, se pasa a un embudo de separación de 250 ml mediante 40 - 50 ml (en porciones pequeñas) de la solución (a). Se enfría la solución a unos 5°C, se agrega 30 ml de éter libre de alcohol, se enfría nuevamente a 5°C, se tapa el embudo de separación y se sacude suavemente, durante varios minutos, para extraer el cloruro férrico. Se deja en reposo durante 5 minutos y se pasa la capa acuosa a otro embudo separador de 250 ml. Se lava la capa etérea, que queda en el primer embudo separador, con tres porciones de 5 ml de solución (b) y se pasa la solución acuosa obtenida, después de cada lavado, al segundo embudo separador. Se extrae la capa acuosa, en el segundo embudo, con 15 ml de éter, se retira la capa acuosa pasándola a un vaso de precipitados de 600 ml; se lava la capa etérea con 3 porciones de 5 ml de la solución (b) y se pasa al vaso la fase acuosa, después de decantada. Se evapora la solución acuosa casi hasta sequedad, sobre plancha, a baja temperatura (¡cuidado!) ; se agregan 100 ml de agua, 1 g de tartrato sódico potásico, 1 g de sulfato de diciandiamidina y 5 ml de solución concentrada de amoníaco; se calienta hasta disolución. Se precipita el complejo níquel diciandiamidina, con

20 ml de solución de hidróxido de potasio al 20 por ciento, y se deja en reposo hasta el día siguiente. Se filtra y se prosigue la determinación como en técnica *A*.

Se calcula el tanto por ciento de níquel en la muestra de acero analizada.

COBALTO

IV, 33.

Consideraciones generales. — El cobalto puede dictaminarse en una de las formas siguientes:

A. Precipitado como cobalto α-nitroso β-naftol, pesado como $CoSO_4$ *o como* Co. — El α-nitroso β-naftol da un precipitado rojo, con soluciones de cobalto. Hay cierta duda, sobre la composición exacta del precipitado; se le ha asignado la fórmula $Co(C_{10}H_9O_2N)_3$, pero, probablemente el precipitado no sea puro. Es preferible transformar, el complejo, en sulfato de cobalto, $CoSO_4$, o en cobalto metálico, y pesarlo en una de estas formas. Para las limitaciones del empleo del método véase la secc. *I, 62 F*.

Una aplicación importante es la separación de níquel y cobalto, en la que debe efectuarse una doble precipitación cuando el níquel está en concentración elevada.

B. Como antranilato de cobalto, $Co(C_7H_6O_2N)_2$. — En ausencia de los numerosos cationes que interfieren (secc. *I, 62 L*), el cobalto puede preciptarse en solución neutra o ligeramente ácida, con antranilato de sodio, como el complejo $Co(C_7H_6O_2N)_2$, que se pesa después de secado a 105 - 110°C.

Mediante este reactivo puede determinarse cobalto en el filtrado de la separación del precipitado de níquel dimetilglioxima.

Al filtrado se le agrega ácido sulfúrico y se evapora hasta vapores blancos; se deja enfriar, se diluye con agua, se ajusta el *p*H y el cobalto se precipita como antranilato de cobalto.

C. Precipitado como feniltiohidantoato de cobalto. — El ácido feniltiohidantoico precipita al cobalto, en solución amoniacal, en presencia de citrato, como un complejo de color pardo rojizo de composición no muy bien definida. El precipitado puede calcinarse a óxido, Co_3O_4, cuya composición no es segura, por lo que se disgrega, por fusión, con pirosulfato de potasio y se determina cobalto en el extracto acuoso, por uno de los otros métodos dados en esta sección. Para las limitaciones y ventajas del método véase la secc. *I, 62 G*.

D. Como $[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$; *método de la piridina.* — Si a una solución diluída, neutra, de una sal de cobalto se le agregan tiocianato de amonio y piridina, precipita cuantitativamente ditiocianato de cobalto tetrapiridina. El precipitado se filtra y se lava con alcohol y éter, que contenga una cantidad pequeña de piridina y, después se seca en un desecador al vacío, durante 5 - 15 minutos. En esta forma, la determinación se efectúa en unos 30 minutos. El precipitado puede conservarse sin que se altere, durante varias horas, en un desecador al vacío.

Los cationes de los metales alcalinos, alcalinotérreos no interfieren, pero no debe haber cobre, cadmio, níquel, manganeso y cinc ni gran cantidad de sales de amonio, pues aumenta la solubilidad del precipitado. Si la solución fuera fuertemente ácida, se la evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua.

E. Como cobalto metálico. — El método electrolítico se trata en la secc. *IV, 82.*

A. Determinación de cobalto con α-nitroso β-naftol. — *Técnica.* Se diluye la solución, que no debe contener más de 0,1 g de cobalto, como cloruro o como sulfato (1), hasta 200 ml; se agrega 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se calienta hasta unos 80°C. Se agrega la solución de α-nitroso - β-naftol, recién preparada (véase secc. *I, 62 F*), hasta que la precipitación sea cuantitativa (se requiere 0,25 g de α-nitroso - β-naftol. para cada 0,01 g de Co). Se calienta a ebullición suave, agitando, hasta que el precipitado coagule y se deja sedimentar. La solución sobrenadante debe ser límpida y de color amarillo. Se investiga si la precipitación fué cuantitativa, agregando una cantidad pequeña del reactivo a la solución sobrenadante. Se deja en reposo durante 2 - 3 horas y se decanta la solución límpida, filtrándola por papel de filtro cuantitativo Whatman Nº 541). Se lava el precipitado, por decantación, con ácido clorhídrico diluído (1 + 2) caliente (80°C) ; se pasa el precipitado al filtro y se lava con agua caliente, hasta eliminar el ácido. Se seca el precipitado voluminoso a 100 - 110°C durante 1 hora; el volumen se reduce considerablemente, pues se contrae. Se coloca el papel de filtro con el precipitado seco, en un crisol de sílice, con tapa interior de borde dentado (Fig. 74), tarado, se cubre el precipitado con ácido oxálico p.a. (para evitar la descomposición brusca del complejo y las pérdidas mecánicas consiguientes durante la calcinación) y se calienta suavemente hasta que toda la materia orgánica se haya eliminado. Se calcina durante unos minutos; se deja enfriar; se trata el residuo con unas gotas de ácido nítrico concentrado, para oxidar el carbón residual y además transformar el óxido en nitrato; se ca-

lienta cuidadosamente hasta eliminación del exceso de ácido nítrico. Se agrega cantidad suficiente de ácido sulfúrico, como para transformar el nitrato en sulfato, se calienta cuidadosamente hasta eliminación del exceso de ácido y, después, durante un breve lapso, a 450 - 500°C. Se deja enfriar, se humedece con una o dos gotas de agua y, de nuevo se calienta, como antes, para eliminar totalmente el ácido sulfúrico. Se deja enfriar en un desecador y se pesa sulfato cobaltoso, $CoSO_4$.

También puede pesarse el cobalto como metal. Se pasa el precipitado y papel de filtro ya seco, a un crisol de Rose (figura 88). Se calcina el precipitado y papel de filtro, como se ha indicado, con ácido oxálico, calentando muy lentamente al principio; se oxida el carbón residual con una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado en la forma corriente. Se coloca la tapa del crisol de Rose y se prosigue la calcinación, haciendo pasar una corriente de hidrógeno puro, durante, por lo menos, 30 minutos. Se retira el mechero y después que el crisol está casi a temperatura ambiente, se interrumpe, momentáneamente, la corriente de hidrógeno, para extinguir la llama que arde en la tapa. Se continúa el pasaje de la corriente de hidrógeno hasta que el crisol se halle a temperatura ambiente y se pesa el cobalto metálico. Se repite el tratamiento con hidrógeno (calentando durante 30 minutos en corriente de hidrógeno) hasta obtener constancia de peso.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación se puede preparar una solución, con 0,1 g de sulfato cobaltoso p.a. (cristales límpidos no eflorecidos) o sulfato de cobalto y amonio p.a., pesado al 0,1 mg.

B. Determinación de cobalto como antranilato. — *Técnica.* La solución no debe contener más de 0,10 g de cobalto en 250 ml; el *p*H debe ser 4,5 y no debe haber altas concentraciones de acetato de sodio o de sales de amonio. Se calienta a ebullición, se agrega, mientras se agita, 15 - 20 ml de solución de antranilato de sodio al 3 por ciento y se continúa la ebullición durante 5 minutos. Se deja en reposo durante 10 - 15 minutos; se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con solución de antranilato de sodio al 0,15 por ciento y después con alcohol; se seca a 105 - 110°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Co(C_7H_6O_2N)_2$.

C. Determinación de cobalto con ácido feniltiohidantoico. — *Técnica.* La solución de sal cobaltosa (400 ml) debe contener no más de 0,025 g de cobalto y unos 7 g de ácido cítrico. Se neutraliza con solución de amoníaco concentrado y se agrega 10 ml más, en exceso. Se agrega, mientras se agita vigorosa-

mente, 0,7 - 1,0 g de ácido feniltiohidantoico disuelto en 30 ml de alcohol, caliente. Se hierve y se agita la solución durante unos minutos para que el precipitado se acumule en la superficie del líquido. Se filtra el precipitado voluminoso por papel de filtro Whatman nº 41 ó 451; se lava bien con solución de citrato de amonio al 0,5 por ciento y se seca a 100 - 105°C. El precipitado que así se obtiene, no es un feniltiohidantoato cobaltoso puro; por calcinación da Co_3O_4 impuro; sin embargo, si se lo calcina en un crisol de porcelana sobre un mechero tipo Méker, se obtienen resultados bastante exactos, calculando como si fuera Co_2O_3. No obstante, es preferible disgregar el óxido impuro, fundiendo con pirosulfato de potasio, disolver el producto de la fusión, ya frío, en agua y determinar el cobalto por el método *A* o *B*.

D. Determinación de cobalto por el método de la piridina. — Técnica. La solución (75 - 100 ml) que contiene alrededor de 0,1 g de cobalto (1), debe ser neutra (2). Se agrega 0,5 - 1,0 g de tiocianato de amonio p. a., se calienta a ebullición, se agrega 1 - 2 ml de piridina pura y se retira inmediatamente la fuente de calor. Se agita durante 5 segundos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. La solución permanece límpida durante un lapso breve; mientras la solución se enfría, se separan cristales de color rojo vivo, del complejo. (Si se observa sobre las paredes del vaso un precipitado de color azul, del complejo de piridina, se lo hace pasar, mediante una cantidad pequeña de agua, a la solución; entonces, desaparece el color azul. Si se agita en forma continua, durante varios minutos, después de la adición de la piridina, el compuesto se separa de inmediato en forma cristalina). Se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se emplea *solución 1* para pasar el precipitado al crisol. Se lava el precipitado cinco o seis veces con *solución 2*, después, dos veces con porciones de 1 ml de *solución 3* y finalmente, ocho a diez veces, con volúmenes pequeños (1 - 2 ml) de *solución 4* (para más detalles experimentales, véanse las secciones *IV, 19 E* y *IV, 34 D*). Se seca en un desecador al vacío, a temperatura ambiente, durante 10 minutos y se pesa. Se repite el secado hasta constancia de peso. Se pesa $[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$.

Solución 1. 100 ml de agua 0,5 g de NH_4SCN y 0,7 ml de piridina

Solución 2. 85,5 ml de agua, 13,0 ml de alcohol al 95 por ciento, 0,1 g NH_4SCN y 1,5 ml de piridina.

Solución 3. 25 ml de alcohol absoluto y 2 ml de piridina.

Solución 4. 30 ml de éter absoluto (secado con sodio) y 4 gotas de piridina.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse 0,3 g de sulfato de amonio y cobalto p.a., o de sulfato cobaltoso p.a., pesado al 0,1 mg.

2. Si la solución es ligeramente ácida, se agrega tiocianato de amonio, después, piridina, hasta que aparezca un precipitado; se calienta hasta que el precipitado se disuelva, se agrega 1 - 1,5 ml de piridina e inmediatamente se retira la fuente de calor.

CINC

IV, 34.

Consideraciones generales. — El cinc puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como fosfato de amonio y cinc, $ZnNH_4PO_4$, *o como pirofosfato de cinc,* $Zn_2P_2O_7$. — El zinc se precipita, cumpliendo rigurosamente las condiciones experimentales que se describen a continuación, como fosfato de amonio y cinc hexahidrato, $ZnNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ y se lo pesa ya sea como $ZnNH_4PO_4$ (secado a 150°C) o como $Zn_2P_2O_7$ (calcinado a 900 - 1000°C). Se ha comprobado que el pirofosfato de cinc es algo volátil a las temperaturas requeridas para obtenerlo, a partir de fosfato de amonio y cinc; por esto, es mejor pesar el cinc como fosfato de amonio y cinc. El método es de aplicación limitada, debido a que numerosos cationes dan fosfatos escasamente solubles.

El reactivo precipitante es el fosfato diamónico $(NH_4)_2HPO_4$, que ejerce una acción reguladora importante *, debido al sistema: $HPO_4^{--} \rightleftharpoons PO_4^{---} + H^+$.

$$Zn^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} + 6\,H_2O \rightleftharpoons ZnNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$$

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 6\,H_2O = ZnNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O + NH_4Cl + HCl$$

$$HCl + (NH_4)_2HPO_4 = NH_4H_2PO_4 + NH_4Cl$$

Se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen en el intervalo de *p*H 6,4 - 6,9 (el *p*H óptimo es 6,6), y que cuando el *p*H es mayor que 7,0, el precipitado se adhiere al vaso y se lo saca con dificultad. Una solución de 150 ml que contenga 5 - 10 g de cloruro de amonio, 10 ml de acetato de sodio 2 *N* y 10 ml de solución de $(NH_4)_2HPO_4$ al 10 por ciento, tiene un *p*H de 7,5; este *p*H pasa a 6,4 - 6,9, cuando se calienta la solución durante 2 horas a bañomaría, y así se la emplea para la precipitación.

La solución no debe contener cantidades considerables de sales alcalinas, pues el precipitado se contamina con fosfato de

---

* Ver secc. *I, 20* (*N. del T.*)

sodio (o potasio) y cinc. En tal caso, se lo puede purificar por reprecipitación; el precipitado se disuelve en un volumen pequeño de ácido clorhídrico diluído y se vuelve a precipitar.

B. Precipitado como sulfuro de cinc y pesado como ZnS, ZnO *ó* $ZnNH_4PO_4$. — El cinc se precipita como sulfuro de cinc, en condiciones cuidadosamente reguladas. El *p*H de la solución debe mantenerse entre 2 y 3; la precipitación es parcial en soluciones más ácidas; el sulfuro de cinc es gelatinoso y difícil de filtrar, cuando se lo precipita a *p*H mayor que 3. El *p*H apropiado se obtiene empleando mezclas reguladoras, como: formiato-ácido fórmico o sulfato-bisulfato; se describirá solamente el empleo de la segunda mezcla reguladora. Mediante este método puede separarse cinc de cantidades no muy grandes de hierro, aluminio, cromo, uranio, manganeso y níquel, pero no de cobalto. La coprecipitación de estos cationes con el sulfuro de cinc, puede reducirse considerablemente, agregando una cantidad pequeña de gelatina o agar agar, que motiva la coagulación rápida del sulfuro de cinc, y además facilita la filtración (compárese con sulfato de bario, secc. *IV, 6*). Si la precipitación se efectúa en presencia de acroleína (0,20 ml), la cantidad de cobalto que coprecipita es tan pequeña, que efectuando una sola precipitación puede obtenerse una separación satisfactoria.

El sulfuro de cinc puede pesarse como tal, después de calentado con un exceso de azufre puro, en una corriente de hidrógeno; calcinándolo a óxido o bien después de disolverlo en ácido clorhídrico (1 + 1), calentar la solución a ebullición, para eliminar el sulfuro de hidrógeno; precipitarlo como $Zn\ NH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ y pesarlo como $Zn\ NH_4PO_4$, como se describió en *A*.

C. Como quinaldinato de cinc, $Zn\ (C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$. — El ácido quinaldínico o su sal sódica, precipita al cinc cuantitativamente, en soluciones diluídas de ácido acético, o ligeramente amoniacales. Interfieren en solución ácida, el hierro, aluminio, cromo, berilio, titanio y uranio; pero en presencia de tartratos alcalinos, en solución alcalina, solamente precipita cinc; pero la solución no debe contener cobre ni cadmio. El reactivo es caro, pero se lo puede recuperar (secc. *I, 62 M*).

D. Como $[Zn(C_5H_5N)_2](SCN)_2$; *método de la piridina.* — Es un método rápido; pero deben emplearse varias soluciones de lavado preparadas cuidadosamente, pues, de lo contrario, se obtienen resultados bajos. El complejo se mantiene sin descomponerse, en desecador al vacío, durante 2-3 horas (secc. *I, 62 K*). No deben haber cantidades grandes de sales de amonio, pues aumenta la solubilidad del precipitado. Si la solución es

fuertemente ácida, se la evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua.

E. Como antranilato de cinc, $Zn(C_7H_6O_2N)_2$. — El antranilato de sodio precipita al cinc, en soluciones neutras, como $Zn(C_7H_6O_2N)_2$, que se lo puede pesar después de secado a 105 - 110°C. Interfieren muchos cationes (secc. *I, 62 L*). La aplicación principal de este reactivo podría ser para la precipitación de cinc en soluciones que no contengan cationes que interfieran, o bien como una forma de pesar el cinc después de separarlo por métodos clásicos, por ejemplo, como ZnS.

F. Como 8-hidroxiquinaldinato de cinc, $Zn(C_{10}H_8ON)_2$. — Se puede precipitar cinc con 8-hidroxiquinaldina (2-metiloxina) en solución de ácido acético-acetato; se lo separa de esta manera del aluminio y magnesio (secc. *I, 62 P*). Se pesa $Zn(C_{10}H_8ON)_2$, después de secado a 130 - 140°C. El reactivo que coprecipita, se volatiliza calentando a 130°C.

G. Como cinc metálico. — Para los detalles de la determinación electrolítica, véase la secc. *IV, 84*.

A. Determinación de cinc como fosfato de amonio y cinc o como pirofosfato de cinc. — Técnica. A la solución que contenga aproximadamente 0,1 g de cinc (1), se le agrega 1 - 2 gotas de indicador rojo de metilo y se neutraliza, si fuera necesario, con solución diluída de amoníaco (1 + 1). Se diluye a 150 ml. Se calienta casi a ebullición y se agrega, lentamente, mediante pipeta o bureta, 25 ml de solución de fosfato diamónico p. a., al 10 por ciento. Se forma primero un precipitado coposo de fosfato de cinc. Se calienta a bañomaría (30 - 60 minutos) hasta que el precipitado coposo pase a fosfato de amonio y cinc cristalino, que sedimenta fácilmente. Se deja en reposo hasta que la solución esté a temperatura ambiente; se filtra por crisol filtrante de Gooch de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con solución de fosfato diamónico al 1 por ciento y después unas 10 veces (empleando un volumen total de 100 ml) con agua fría. Se mide el volumen de agua empleado para el lavado y se efectúa una corrección de 0,5 mg de Zn por cada 100 ml, que corresponde a las pérdidas por solubilidad. Se seca a 100 - 105°C, hasta constancia de peso (1 hora). Se pesa $ZnNH_4PO_4$ (2).

Para pesarlo como *pirofosfato*, se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa o de Vitreosil (secc. *II, 33*) tarado, y se calcina, lentamente, a 900°C, en una mufla eléctrica, hasta constancia de peso. Si no se dispone de mufla, se coloca el crisol dentro de un srisol más grande de níquel (Fig. 69); se calienta, lentamente al principio, con un mechero tipo Méker,

y después, al rojo, hasta obtener constancia de peso. Se pesa $Zn_2P_2O_7$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación se puede preparar una solución con aproximadamente 0,4 g de sulfato de cinc p.a., pesado al 0,1 mg y disolverlo en unos 75 ml de agua. Un método mejor consiste en preparar sulfato de amonio y cinc, haciendo una mezcla equimolecular de sulfato de cinc p.a. y sulfato de amonio p.a. disolviendo en agua a ebullición y recristalizando el producto dos veces con agua caliente. Los cristales se secan al aire; se pesa al 0,1 mg aproximadamente 0,6, y se disuelve en 75 ml de agua.

2. Un método más rápido, pero menos exacto para pesar el precipitado separado, en un crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, es el siguiente: Después de lavar con agua fría, se lava el fosfato de amonio y cinc 5 - 6 veces, con pequeños volúmenes de alcohol puro, y después, 5 veces con pequeñas porciones de éter anhidro. Se succiona el precipitado seco con bomba de vacío, durante 10 minutos; se limpian las paredes externas del crisol con un repasador de lino, se lo deja en un desecador, al vacío, durante 10 minutos y se pesa $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$. El factor para pasar de $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ a Zn es 0,3328.

B. Determinación de cinc como sulfuro. — Técnica. La solución de cinc puede contener hasta 0,25 g de cinc, en un volumen de 250 ml; no debe haber cloruros, pues al precipitar el sulfuro de cinc con sulfuro de hidrógeno disminuye el *p*H a valores para los cuales la precipitación ya no es cuantitativa *.

Se agrega 6 - 8 g de sulfato de amonio p. a. **, se agita hasta disolución y se acidifica la solución, empleando como indicador heliantina. Se ajusta al frasco cónico un tapón de goma bihoradado que lleva un tubo de entrada que llega casi hasta el fondo del frasco y un tubo de salida a ras de la base del tapón. Se hace pasar por la solución una rápida corriente de sulfuro de hidrógeno, durante 30 minutos, a temperatura ambiente. Se agrega 5 - 10 ml de una solución de gelatina (con cenizas $< 0,1$ por ciento) al 0,02 por ciento, se agita rápidamente y se deja sedimentar el precipitado. Después de 15 minutos, se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa, tarado, y se lava con agua que contenga una cantidad pequeña de sulfuro de hidrógeno.

---

*

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$
$$HS^- \rightleftharpoons S^{--} + H^+$$
$$\overline{Zn^{++} + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2H^+}$$

Para que el *p*H durante la precipitación se mantenga dentro de ciertos límites, debe haber en la solución, una mezcla reguladora. *(N. del T.)*

** Si se ha de pesar como en Zn O, se pueden agregar 2 - 3 ml de solución saturada de cloruro mercúrico con lo que se facilita la precipitación y el filtrado del sulfuro de cinc. El sulfuro de mercurio se elimina (bajo campana) durante la calcinación del precipitado. *(N. del T.)*

Pesando ZnS. Se seca el crisol a 110 - 120°C. Se cubre el precipitado con una capa de azufre puro (recristalizado en bisulfuro de carbono) se coloca el crisol en una cápsula para calcinación de crisoles, se pone la tapa perforada del crisol de Rose sobre el crisol (Fig· 88), se hace pasar una corriente de hidrógeno (el frasco lavador contiene ácido sulfúrico concentrado) y se calienta el crisol, con llama corta, al principio, hasta que el exceso de azufre se haya eliminado y, finalmente, de modo que el fondo del crisol llegue a estar al rojo durante unos minutos. Se deja enfriar el crisol en corriente de hidrógeno, se deja en el desecador durante 15 minutos * y se pesa ZnS.

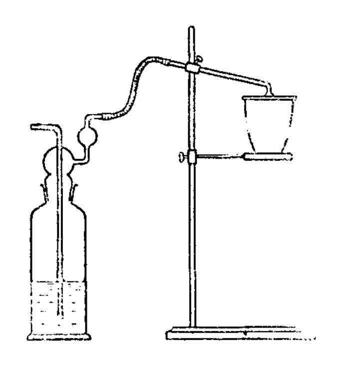


Fig. 88

Pesando $ZnNH_4PO_4$. Se disuelve el ZnS precipitado, en 25 - 35 ml de ácido clorhídrico (1 + 1) y después, se agrega una cantidad pequeña de agua. Se calienta a ebullición, para eliminar sulfuro de hidrógeno, y la solución se lleva a casi neutralidad, con solución de amoníaco. Se prosigue la determinación como en *A*. Se pesa $ZnNH_4PO_4$.

C. Determinación de cinc como quinaldinato. — Técnica. La solución no debe contener más de 0,1 g de cinc. Se acidifica con 2 - 5 ml de ácido acético (a *p*H 3 - 4). Se calienta a ebullición y se agrega solución de quinaldinato de sodio, mientras se agita, hasta que no se produzca más precipitado; debe haber un exceso de unos 25 ml del reactivo precipitante. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado. Se lava el precipitado por decantación, con agua fría, y después, con una cantidad pequeña de alcohol. Se seca a 105 - 110°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Zn(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$.

D. Determinación de cinc por el método de la piridina. — Técnica. La solución (75 ml) debe contener alrededor de 0,05 g de cinc (1) y ser neutra, o muy ligeramente ácida. A la solución fría, se agregan 1 g de tiocianato de amonio p. a. y, 1 ml de piridina pura. Se sacude vigorosamente hasta que se separe un precipitado blanco, cristalino. (La precipitación puede efec-

* *Pesando ZnO.* El filtro con el precipitado se coloca en un crisol, se calcina a baja temperatura (menor de 500°C) para quemar todo el carbón. Se aumenta la temperatura a 900°C (para descomponer el $ZnSO_4$ que se haya formado por oxidación del ZnS) y finalmente se termina la calcinación a 1000°C, durante 5 minutos. Se deja enfriar en desecador y se pesa ZnO. *(N. del T.)*

tuarse también en solución caliente; el complejo se separa al enfriarse en cristales relativamente grandes). Se deja durante 15 minutos, agitando con frecuencia. Se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se pasa el precipitado al crisol, empleando *solución 1*. Se lava el precipitado cuatro veces con *solución 2*, después se lavan las paredes del crisol con porciones de 1 ml de *solución 3*, mediante una pipeta de 1 - 2 ml y finalmente con 5 ó 6 veces de *solución 4*. Debe succionarse bien, con bomba de vacío, entre cada lavado; también resulta ventajoso agitar el precipitado con una varilla de vidrio delgada, cuando se lava con las *Soluciones 3* y *4*. Se seca el crisol y precipitado en un desecador al vacío (de preferencia como el que se muestra en la Fig. 73, B) durante 15 minutos y se pesa. Se repite el secado hasta constancia de peso. Se pesa $[Zn(C_5H_5N)_2](SCN)_2$.

Solución 1. 100 ml de agua, 13 ml de alcohol al 95 por ciento, 0,1 g de NH_4SCN y 1,5 ml de piridina.

Solución 2. 85,5 ml de agua, 13 ml de alcohol al 95 por ciento, 0,1 g de NH_4 CNS y 1,5 ml de piridina.

Solución 3. 10 ml de alcohol absoluto y 1 ml de piridina.

Solución 4. 15 ml de éter absoluto (secado con sodio) y 2 gotas de piridina.

Esta determinación puede efectuarse en el término de 1 hora.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación, puede emplearse alrededor de 0,25 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato de cinc p. a. o bien, unos 0,3 g de sulfato de amonio y cinc puro (ver *nota* en la determinación).

E. Determinación de cinc como antranilato. — *Técnica.* La solución (150 ml) que contenga como máximo 0,1 g de cinc, sin ácidos minerales ni cationes que interfieran (si es ácida, se neutraliza con solución de carbonato de sodio al 3 %, empleando rojo de metilo como indicador). Se calienta la solución a ebullición y se agrega 20 ml de solución de antranilato de sodio al 3 por ciento. Se la deja en reposo durante unos 15 minutos. Se filtra por crisol filtrante de vidrio sinterizado o porcelana porosa, tarado; se lava con solución fría de antranilato de sodio al 0,2 por ciento, y finalmente, con alcohol. Se seca a 105 - 110°C hasta constancia de peso. Se pesa $Zn(C_7H_6O_2N)_2$.

solución de 8 - hidroxiquinaldina (1) en ligero exceso (2 ml para
el hidróxido de cinc con 1 gota de ácido acético. Se agregan
F. Determinación de cinc como 8 - hidroxiquinaldinato. —
Técnica. La solución puede contener hasta 0,05 g de cinc en
rezca un precipitado blanco de hidróxido de cinc. Se redisuelve
200 ml. Se agrega solución diluída de amoníaco hasta que apa-

cada 10 mg de cinc), y después, 2 - 3 gotas de solución concentrada de amoníaco; el *p*H, no debe ser menor que 5,5. Se digiere el precipitado a 60 - 80°C, durante 15 minutos, se deja en reposo durante 10 - 20 minutos y se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado. Se seca a 130 - 140°C, hasta constancia de peso. Se pesa $Zn(C_{10}H_8O\ N)_2$.

Si hay aluminio, se agrega 1 g de tartrato de amonio a la solución límpida, ligeramente ácida. Se agrega solución de 8-hidroxiquinaldina (2 ml para cada 10 mg de Zn) ; se diluye la solución a 200 ml y se calienta a 60 - 80°C. Se neutraliza el exceso de ácido agregando gota a gota, solución diluída de amoníaco (1 + 5), hasta que la sal compleja que se forma, por adición de cada gota, se redisuelva, por agitación. Se agrega, agitando, 45 ml de solución de acetato de amonio 2 *N*. El *p*H debe ser, no menor de 5,5. Se deja la solución en reposo durante 10 - 20 minutos y se prosigue la determinación, en la forma que ya se ha indicado.

Nota. 1. La solución se prepara disolviendo 5 g de 8-hidroxiquinaldina en 12 g de ácido acético glacial y diluyendo a 100 ml con agua.

MANGANESO

IV, 35.

Consideraciones generales.—El método gravimétrico que casi únicamente se emplea para la determinación de manganeso es el de la precipitación como *fosfato de amonio y manganeso monohidrato*, $Mn\ NH_4PO_4 \cdot H_2O$, en solución ligeramente amoniacal, que contenga un exceso de sales de amonio. El precipitado se puede pesar en esta forma después de secado a 100 - 105°C, o bien calcinar y pesar como *pirofosfato de manganeso*, $Mn_2P_2O_7$. Este último procedimiento es el mejor. Sin embargo el método es de aplicación limitada, debido a las interferencias de muchos cationes. Se prefieren generalmente, los métodos volumétricos (capítulo III), siendo recomendable la determinación potenciométrica (secc. *VI, 12*).

Determinación de manganeso como fosfato de amonio y manganeso monohidrato, o como pirofosfato de manganeso.—*Técnica.* La solución (200 ml) de 0,2 g de manganeso como máximo, debe ser ligeramente ácida y no debe contener ningún otro catión, excepto los alcalinos (1). La solución se lleva a casi neutralidad, con solución diluída de amoníaco; se agregan 20 g de cloruro de amonio y un exceso de fosfato diamónico, $(NH_4)_2HPO_4$ (2 g). Si se forma un precipitado en esta etapa, se lo disuelve agregando unas gotas de ácido clorhídrico

(1 + 3). Se calienta la solución casi hasta ebullición (90 - 95°C) y se agrega solución diluída de amoníaco (1 + 3), gota a gota, mientras se agita, hasta que comience a formarse un precipitado, $Mn_3(PO_4)_2$; entonces, se suspende la adición de amoníaco. Se continúa el calentamiento y la agitación hasta que el precipitado sea cristalino, ($Mn\,NH_4\,PO_4 \,.\, H_2\,O$). Se agrega una o dos gotas de solución de amoníaco y se agita como antes, etc.; y así, se prosigue hasta que no se forme más precipitado y que su aspecto sedoso permanezca invariable. El precipitado debe mantenerse siempre a 90 - 95°C; debe evitarse un gran exceso de solución de amoníaco. Se deja la solución en reposo, a temperatura ambiente (o mejor a 0°C), durante 2 horas. Se filtra por papel del filtro cuantitativo o por crisol filtrante, de porcelana porosa, tarado, y se lava el precipitado con solución fría de nitrato de amonio al 1 por ciento. Se seca a baja temperatura; se calcina a temperatura lo más baja posible, hasta oxidar el carbón (2), y después, se calienta a 1000°C (en un hornillo eléctrico o dentro de un crisol de níquel más grande), hasta constancia de peso. Se pesa $Mn_2\,P_2\,O_7$. También el precipitado se puede secar a 100 - 105°C, en el crisol filtrante de porcelana porosa, hasta constancia de peso, y pesar $Mn\,NH_4PO_4 \,.\, H_2O$, pero se obtienen resultados menos exactos (3); en este caso, se puede usar un crisol filtrante de Gooch o de vidrio *sinterizado*.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede prepararse una solución por uno de los métodos siguientes:

a) Se disuelve 0,7 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato manganoso p.a. $MnSO_4 \,.\, 4\,H_2O$, en 200 ml de agua.

b) Se disuelve 0,5 g pesado al 0,1 mg, de permanganato de potasio p.a. en ácido sulfúrico muy diluído y se reduce la solución con dióxido de azufre o con alcohol (ver reducción de dicromato de potasio, secc. *IV, 30 C*). Se elimina el exceso de dióxido de azufre o de acetaldehida (y alcohol) por ebullición. Se diluye a 200 ml.

2. Esta indicación es naturalmente para cuando se ha filtrado por papel.

3. El precipitado recogido, en crisol filtrante de porcelana porosa o de vidrio *sinterizado* se lo puede pesar más rápido, pero con menor exactitud, en la forma siguiente: se lava el precipitado de fosfato de amonio y manganeso, cinco o seis veces con alcohol rectificado, cinco veces con pequeños volúmenes de éter anhidro y, después, se succiona el precipitado seco, con la bomba de vacío, durante 10 minutos. Se limpia la parte externa del crisol con un paño limpio de hilo (repasador) y se lo deja en un desecador, al vacío, durante 10 minutos. Se pesa $MnNH_4PO_4 \,.\, H_2O$. El factor gravimétrico para pasar de $MnNH_4PO_4 \,.\, H_2O$ a Mn, es 0,2953.

VANADIO

IV. 36.

Consideraciones generales. — Este elemento, al estado de vanadato, se lo determina en las formas siguientes:

A. Precipitado como vanadato mercurioso, Hg_3VO_4 *y pesado como pentóxido de vanadio,* V_2O_5. — Este método se aplica solamente en ausencia de aniones que den precipitados con solución de nitrato mercurioso, como ser: cromato, arseniato, molibdato, tungstato y fosfato. En realidad, el precipitado que se obtiene es una mezcla de orto y pirovanadato mercuriosos, que por calcinación dan pentóxido de vanadio, que se pesa. La solución puede contener ácido nítrico libre, pero no sales de amonio.

B. Como vanadato de plata Ag_3VO_4. — Los vanadatos se precipitan a ebullición con un exceso de solución de nitrato de plata, como ortovanadato de plata en solución de acetato de sodio. Con una solución de metavanadato se producen las reacciones siguientes *:

$$2\,NaVO_3 + 2\,Na\,.\,C_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_4V_2O_7 + 2\,HC_2H_3O_2$$

$$Na_4V_2O_7 + 4\,AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_4V_2O_7 + 4\,NaNO_3$$

$$Ag_4V_2O_7 + 2\,AgNO_3 + 2\,Na\,.\,CH_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Ag_3VO_4 + + 2\,HC_2H_3O_2 + 2\,NaNO_3$$

Sin embargo son más convenientes los métodos volumétricos (ver capítulo III), pues tienen menos interferencias y, en general, se los prefiere.

A. Precipitación de vanadio como vanadato mercurioso y calcinación a pentóxido de vanadio. — Técnica. La solución (100 ml) de no más de 0,1 g de vanadio, como vanadato alcalino, debe ser ligeramente ácida, de ácido nítrico. Se agregan 5 ml de agua oxigenada de 20 volúmenes y solución de nitrato mercurioso (1), gota a gota, hasta que, dejado sedimentar el precipitado, una adición subsiguiente de 2 - 3 ml del reactivo, no produzca más precipitado. Se hierve en vaso cubierto, durante 30 minutos, para descomponer el exceso de peróxido de hidrógeno, y se deja sedimentar el precipitado de color gris. Se filtra el precipitado por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540, y se lava con agua, que contenga unas gotas de solución de nitrato mercurioso. Se seca el filtro, con su precipitado, en una estufa a 100°C, se calcina primero el papel de filtro por separado (secc.

---

* Ver equilibrios de vanadatos en función del *p*H, en G. Charbot, *L'Analyse Qualitative et les réactions en solution* (1957), p. 252. *(N. del T.)*

II, 36 C) en un crisol de porcelana, sílice o platino, tarado, y después se calcina el precipitado, suavemente al principio, y, luego fuertemente con mechero de Méker, hasta constancia de peso. También puede recogerse el precipitado en un crisol filtrante de porcelana porosa, tarado, y efectuar la calcinación, colocándolo dentro de un crisol de níquel (Fig. 69), en una mufla eléctrica. Se pesa V_2O_5. *Debido a que los vapores de mercurio son tóxicos, el calentamiento y la calcinación del precipitado, deben efectuarse en una campana de gases con buen tiro de aire.*

Nota. 1. Para la preparación de la solución de nitrato mercurioso, véase nota 1 en secc. *IV, 30 B*).

B Determinación de vanadio como vanadato de plata. — Técnica. La solución (200 ml) de no más de 0,1 g de vanadio, como vanadato alcalino, debe ser neutra; si es ácida se neutraliza con solución de hidróxido de sodio y si es alcalina se le agrega ácido nítrico a la solución a ebullición, hasta que tome color amarillo, y entonces, se alcaliza con solución diluída de amoníaco, hasta decoloración. Se agregan 3 g de acetato de amonio, 0,5 ml de solución concentrada de amoníaco y un exceso de solución de nitrato de plata; se calienta hasta ebullición y se deja en bañomaría, durante 30 minutos. Se investiga si se agregó cantidad suficiente de reactivo precipitante, agregando más solución de nitrato de plata; si se produce un enturbiamiento, se calienta a ebullición, hasta que la solución sea límpida. Se deja sedimentar el precipitado pardo de vanadato de plata y se filtra por crisol filtrante, de Gooch o de vidrio *sinterizado*, o porcelana porosa, tarado; se lava con agua caliente, se seca a 110°C y se calcina, dentro de un crisol más grande, suavemente, hasta constancia de peso. Se pesa Ag_3VO_4.

URANIO

IV, 37.

Consideraciones generales.—El uranio, cuando está como sal de uranilo, puede determinarse en las formas siguientes:

A. Como diuranato de amonio; $(NH_4)_2U_2O_7$ y *calcinado a uranato uranoso,* U_3O_8.—El uranilo se precipita con solución de amoníaco, como diuranato de amonio, que se calcina y se pesa como óxido de uranio, U_3O_8. La solución no debe contener cationes precipitables por amoníaco. Los reactivos y soluciones no deben contener carbonatos ni materia orgánica, pues parcial o totalmente evitan la precipitación del uranio.

B. Como "oxinato" de uranilo, $UO_2(C_9H_6ON)_2 . C_9H_7ON$. — La fórmula de este compuesto difiere de la que tienen los demás oxinatos metálicos (secc. *I, 62 C*). Este método puede emplearse, también, para la determinación volumétrica de uranio con solución valorada de bromato de potasio (secc. *III, 138*).

C. Como complejo uranoso de cupferrón y calcinando a uranato uranoso, U_3O_8. — El cupferrón no reacciona con el uranio hexavalente, pero con uranio tetravalente precipita cuantitativamente el complejo uranoso de cupferrón. Este reactivo permite la separación de hierro, vanadio, titanio y circonio del uranio hexavalente. Después de efectuar la precipitación de estos elementos, en solución ácida con cupferrón, en el filtrado, se reduce el uranio a tetravalente, mediante el reductor de Jones o el de cadmio y, se lo precipita con cupferrón (separándolo, así, del aluminio, cromo, manganeso, cinc y fosfato). La calcinación del complejo uranoso (uranio tetravalente) de cupferrón da U_3O_8.

A. Determinación de uranio como diuranato de amonio. — *Técnica.* El uranio debe estar en la forma de sulfato de uranilo, en solución diluída de ácido sulfúrico; la concentración de sulfato de uranilo no debe exceder de 1 por ciento. Se agrega unas cuantas gotas de indicador rojo de metilo; se calienta a ebullición y se agrega solución diluída de amoníaco, que no contenga *carbonato,* hasta que el indicador vire francamente al amarillo (el precipitado también es amarillo). Para facilitar la filtración se agrega un acelerador o un tercio de tableta de pasta de papel de filtro sin cenizas Whatman y se calienta durante 1 - 2 minutos. Se filtra por papel de filtro Whatman nº 41 ó 541 y se lava bien el precipitado con solución caliente de nitrato de amonio al 2 por ciento. Se seca el papel, conjuntamente con el precipitado, en un crisol de platino o de Main - Smith, tarado; se calcina a la menor temperatura posible, hasta eliminación del carbón y, después, se calienta fuertemente con mechero de Méker, colocando el crisol en posición inclinada, para que las condiciones de oxidación sean óptimas (con crisol de Main - Smith se retira la tapa y se la coloca a un costado). Se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite la calcinación hasta obtener constancia de peso. Se pesa U_3O_8.

B. Determinación de uranio con oxina. — *Técnica.* El uranio debe estar como nitrato o cloruro de uranilo, en solución de ácido acético al 1 - 2 por ciento (1); en 200 ml de solución no debe haber más de 0,3 g de U. Se agrega 5 g de acetato de amonio p. a.; se calienta a ebullición y se agrega, gota a gota, agitando, solución de oxina al 4 por ciento (2) empleándose

0,5 ml por cada 10 mg de U, y un exceso de 4 - 5 ml más. Se agrega, mientras se agita, un volumen de solución de amoníaco *N*, igual al empleado de la solución de oxina, y se calienta a ebullición durante 1 - 2 minutos. Se deja enfriar hasta 40°C y se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava con 50 - 150 ml de solución caliente de oxina, al 0,4 por ciento. Se seca a 120 - 130°C, hasta constancia de peso, y se pesa $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$. También puede calcinarse el precipitado y pesar U_3O_8.

Nota. Si la solución contiene ácido mineral, se neutraliza con solución de amoníaco (o se agrega solución diluída de amoníaco hasta que se forme un ligero enturbiamiento persistente y entonces se agregan unas gotas de ácido clorhídrico diluído, hasta que quede límpida), se agregan 5 g de acetato de amonio p.a. y ácido acético, como para tener una solución al 1 - 2 por ciento.

2. Se puede preparar la solución de oxina disolviendo 4 g de oxina p.a. en 8,5 ml de ácido acético glacial, en caliente, vertiendo en 80 ml de agua y diluyendo a 100 ml.

C. Determinación de uranio con cupferrón. — Técnica. Si el uranio debe determinarse en el filtrado de la precipitación con cupferrón, del grupo del hierro, se concentra la solución hasta 50 ml, se agregan 20 ml de ácido nítrico concentrado y 10 ml de ácido sulfúrico concentrado ya, y se evapora hasta que aparezcan vapores de trióxido de azufre. Si todavía queda materia orgánica (que se puede reconocer por el color obscuro que toma el ácido sulfúrico al evaporar), se repite el tratamiento con ácido nítrico. Finalmente, se elimina el ácido nítrico agregando una cantidad pequeña de agua, y evaporando hasta abundantes vapores blancos. Se diluye la solución de modo que contenga 6 ml de ácido sulfúrico concentrado por cada 100 ml. Se enfría hasta temperatura ambiente y se pasa la solución por el reductor de oJnes o de cadmio; se lava el reductor con ácido sulfúrico al 5 por ciento; se enfría el filtrado y lavados a 50 - 10°C, y se agrega solución recién preparada de cupferrón al 6 por ciento. Generalmente no se forma precipitado hasta que no se haya agregado unos 5 ml de la solución de cupferrón. Para facilitar la filtración se agrega un acelerador o un cuarto de tableta de pasta de papel de filtro sin cenizas Whatman, se deja sedimentar durante unos minutos y se filtra por papel de filtro cuantitativo. Se lava con ácido sulfúrico, frío, al 4 por ciento, que contenga 1,5 g de cupferrón por litro. Se seca el precipitado a 100°C; se calcina con cuidado, en crisol de platino, primero a la menor temperatura posible y después a 1000°C, hasta constancia de peso. Se pesa U_3O_8.

TORIO

IV. 38.

Consideraciones generales. — Se puede determinar torio en las formas siguientes:

A. Precipitado como oxalato de torio, $Th(C_2O_4)_2$ *y calcinado a toria.* $Th\,O_2$. — Este método es de aplicación limitada, pues interfieren los fosfatos y las tierras raras. El oxalato de torio es soluble en solución de oxalato de amonio y en ácidos minerales fuertes, por ejemplo ácido clorhídrico en concentraciones mayores que 0,4 *N*.

B. Precipitado como sebazato de torio, $Th(C_{10}H_{16}CO_4)_2$ *y calcinado a toria,* $Th\,O_2$. — Este procedimiento permite en una sola precipitación de torio la separación de cantidades relativamente grandes de tierras raras: (cerio lantano, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio y también, del cerio tetravalente).

C. Precipitado como yodato de torio, $Th(IO_3)_4$ *transformado en oxalato y calcinado a toria,* ThO_2. — El torio precipita cuantitavamente como yodato de torio con yodato de potasio en solución de ácido nítrico; se puede efectuar, así, la separación de los catiónes de las tierras raras, cerio trivalente, hierro, aluminio y ácido fosfórico.. Interfieren el titanio, circonio y cerio tetravalente, pues también precipitan. El yodato de torio se disuelve en ácido clorhídrico, se precipita como oxalato; se calcina y se pesa toria, ThO_2.

A. Determinación de torio como oxalato. — *Técnica.* La solución clorhídrica (100 ml) no debe contener más de 0,1 g de torio, ni ser la concentración de ácido clorhídrico mayor que 3,5 por ciento, en volumen. Se calienta la solución (100 ml) a ebullición y se agrega lentamente, mientras se agita, solución de ácido oxálico al 10 por ciento, en cantidad equivalente a la de torio, y además un exceso de 20 ml. Se deja la solución en reposo hasta el día siguiente. Se filtra por papel de filtro cuantitativo, se lava con una solución que contenga 3,5 ml de ácido clorhídrico concentrado, y 2,5 g de ácido oxálico por 100 ml; se calcina hasta constancia de peso, a temperatura alta con mechero de Méker (1100° C) en un crisol de platino, porcelana o sílice, tarado. Se pesa ThO_2.

B. Determinación de torio como sebazato. — *Técnica.* La solución (100 ml) debe ser neutra o ligeramente ácida y no contener más de 0,1 g de torio. Se calienta la solución a ebullición

y se agrega lentamente, mientras se agita, en ligero exceso, solución caliente, casi saturada, de ácido sebácico puro. El precipitado es voluminoso, pero como es granular se lo filtra y lava fácilmente. Se filtra de inmediato; se lava a fondo con agua caliente, se seca, se calcina y se pesa ThO_2 (ver *A*).

C. Determinación de torio como yodato. — Técnica. La solución (100 ml) de no más de 0,2 g de torio, no debe contener cloruros (1). Se agrega 50 ml de ácido nítrico concentrado y se enfría en agua con hielo. Se agregan una solución fría de 15 g de yodato de potasio p.a. en 30 ml de agua y 50 ml de ácido nítrico concentrado; se agita a intervalos, durante 30 minutos. Se deja sedimentar; se filtra y se rompen los terrones aglomerados del precipitado con una varilla de vidrio achatada en un extremos; se lava con 250 ml de una solución fría que contenga 8 g de yodato de potasio y 200 ml de ácido nítrico diluído (1 + 1) por litro, y se deja escurrir. Se pasa el precipitado al vaso original empleando 100 ml de la solución de lavado; se agita intensamente y se filtra por papel de filtro cuantitativo. Se deja escurrir y de nuevo, se pasa el precipitado al vaso, pero esta vez con una cantidad pequeña de agua caliente. Se calienta casi a ebullición y se disuelve el precipitado, agregando lentamente y mientras se agita 30 ml de ácido nítrico concentrado. Se diluye a 60 - 100 ml y se precipita el torio como yodato, agregando una solución de 4 g de yodato de potasio p.a., disuelto en una cantidad pequeña de agua caliente, que contenga ácido nítrico; se deja enfriar. Se filtra, se lleva por decantación, como antes, con 100 ml de la solución de lavado y se pasa el precipitado al filtro.

Para separar el titanio, circonio o cerio tetravalente, que puede contener, se pasa el papel de filtro conjuntamente con el precipitado al vaso original y se disuelve el precipitado, con ácido clorhídrico diluído y una cantidad pequeña de ácido sulfuroso, calentando a ebullición. Se diluye y precipita con solución de amoníaco; se filtra y se lava el precipitado, con agua caliente, hasta eliminación de yoduro. Se disuelve el precipitado, de nuevo. en ácido clorhídrico y se precipita el torio como oxalato, como se describió en A. Se pesa ThO_2.

Nota. 1. La solución puede contener ácido sulfúrico como, por ejemplo, la que se obtiene disolviendo arenas monazíticas en ácido sulfúrico.

CERIO

IV, 39.

Consideraciones generales. — El cerio se puede determinar precipitándolo como *yodato cérico* $Ce(IO_3)_4$, calcinando y pesando *óxido cérico, Ce* O_2. Separado previamente el torio, titanio y circonio (secc. *IV, 38*), el método es aplicable en presencia de cantidades relativamente grandes de cationes del grupo de las tierras raras. En general, se prefieren los métodos volumétricos, (secc. *III, 82*).

Determinación de cerio como yodato cérico y calcinado a ceria, CeO_2. — *Técnica.* La solución no debe contener más de 0,1 g de cerio, en 50 ml como máximo; todas las sales presentes deben ser nitratos. Se agrega a la solución, la mitad de su volumen de ácido nítrico concentrado y 0,5 g de bromato de potasio, para oxidar el cerio. Cuando se ha disuelto el bromato, se agrega, lentamente, mientras se agita, de 10 a 15 veces la cantidad teórica necesaria de yodato de potasio, en solución de ácido nítrico (1), y se deja en reposo para que sedimente el yodato cérico por un papel de filtro, de filtración lenta (por ejemplo, Whatman nº 42 ó 542), se deja escurrir, se lava una vez y, se pasa al vaso en que se efectuó la precipitación, con una solución que contenga 0,8 g de yodato de potasio y 5 ml de ácido nítrico concentrado, en 100 ml. Se agita bien, para poner el precipitado en suspensión, se filtra por el mismo papel; se deja escurrir; se repite la operación de pasar el precipitado al vaso original, mediante un chorro de agua caliente; se calienta a ebullición y se agrega, gota a gota, ácido nítrico concentrado, hasta disolución del precipitado (se requiere 20 - 25 ml de ácido para 0,1 g de ceria). Se agregan 0,25 g de bromato de potasio y cantidades iguales a las empleadas antes de yodato de potasio y de solución de ácido nítrico. Cuando está frío, se filtra el yodato cérico por el mismo papel de filtro, se lava una sola vez con la solución de lavado, se lo vuelve al vaso; se agita con solución de lavado; se filtra de nuevo y se lava tres veces con la misma solución.

Se coloca el papel de filtro conjuntamente con el precipitado, en el mismo vaso; se agregan 5 - 8 g de ácido oxálico y 50 ml de agua y se calienta a ebullición. Después que se ha eliminado todo el yodo, se lo retira de la fuente de calor y se lo deja en reposo durante varias horas; se filtra, se lava con agua caliente se seca y se calcina, en un crisol de platino, hasta constancia de peso. Se pesa CeO_2.

Nota. 1. Esta solución se prepara disolviendo 50 g de yodato de potasio en 167 ml de ácido nítrico concentrado y diluyendo a 500 ml.

TITANIO

IV, 40.

Consideraciones generales.—El titanio puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como oxinato de titanio, $TiO(C_9H_6ON)_2$.—Los detalles experimentales de este método se dan en la secc. *III, 138, técnica* F. No interfieren los cationes alcalinotérreos, el magnesio y los alcalinos. El precipitado de $TiO(C_9H_6ON)_2 . 2 H_2O$ se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, que se seca a 110° C, hasta constancia de peso, y se pesa $TiO(C_9H_6ON)_2$.

B. Pesando dióxido de titanio, TiO_2, *después de precipitado con tamino y antipirina.*—Este método separa titanio de hierro, aluminio, cromo, manganeso, níquel, cobalto, cinc, fosfatos y silicatos. Se pueden determinar fácilmente cantidades pequeñas de titanio (2 - 50 mg).

C. Pesando dióxido de titanio, TiO_2, *después de precipitado con ácido selenioso.*—Este método permite separar titanio de aluminio, berilio, manganeso, níquel, cobalto, cationes, alcalinotérreos y magnesio; el cinc no precipita, pero puede coprecipitar parcialmente si se agrega el ácido selenioso, rápidamente.

D. Pesando dióxido de titanio, TiO_2, *después de precipitado con ácido para-hidroxifenilarsónico.*—Con este método se puede separar titanio de muchos otros iones que se hallan comúnmente presentes, mediante una sola precipitación. Interfieren el circonio, estaño, cerio cérico y peróxido de hidrógeno.

E. Pesando dióxido de titanio, TiO_2, *después de precipitado con cupferrón.*—El titanio precipita cuantitativamente en soluciones ácidas que contengan hasta 10 por ciento de ácido sulfúrico ó 10 por ciento de ácido clorhídrico (véase secc. *I, 62 B*). Así puede separarse titanio de aluminio, cromo, uranio hexavalente, hierro ferroso, fosfato, níquel y cationes alcalinotérreos. La desventaja de este método es que también precipitan muchos otros iones como el hierro férrico, circonio, vanadio, molibdeno, tungsteno, estaño, antimonio y bismuto. El complejo de cupferrón debe calentarse cuidadosamente y después calcinarse; se pesa TiO_2 (para detalles véase la secc. *IV, 31 B*).

B. Determinación de titanio con tanino y antipirina. — Técnica. — La solución de cloruro o sulfato de titanio no debe contener más de 0,1 g de óxido de titanio. A la solución se le agrega solución diluída de amoníaco, hasta que haya olor persistente y entonces, lentamente, con cuidado, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 40 ml de solución de tanino al 10 por ciento. Se diluye a 400 ml, se agita fuertemente y se enfría. Se agrega, mientras se agita, una solución acuosa de antipirina ("fenazona") * al 20 por ciento, hasta obtener un precipitado coposo de color rojo anaranjado. Se suspende la agitación y se continúa la adición de la solución de antipirina hasta que además del precipitado rojo se forme un precipitado blanco, caseoso (producido por reacción entre el tanino y la antipirina).

Se calienta la mezcla hasta ebullición, se retira la llama, se agrega 40 g de sulfato de amonio y se deja estar, agitando ocasionalmente. El precipitado voluminoso se filtra, con succión débil, por papel de filtro Whatman nº 41 ó 541, sostenido por un cono filtrante de Whatman (endurecido nº 51), y se lava con una solución de 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, 10 g de sulfato de amonio y 1 g de antipirina en 100 ml de agua. Se seca el precipitado a 100° C, se lo pasa a un crisol, tarado, se calienta suavemente al principio y, después, se calcina hasta constancia de peso. Se pesa TiO_2.

Nota. Si se calienta directamente el precipitado húmedo, se forma una masa que hace que la oxidación total de la materia carbonosa sea muy lenta. Si en la solución en que se efectuó la precipitación había cationes alcalinos, la titania calcinada debe lavarse con agua caliente, filtrar y volver a calcinar, hasta constancia de peso.

C. Determinación de titanio con ácido selenioso. - Técnica. — La solución no debe contener más de 0,1 g de titanio. El titanio debe estar, preferentemente, en solución diluída de ácido clorhídrico, pues las precipitaciones y separaciones son mejores que en ácido sulfúrico diluído; la solución no debe contener más de 0,1 g de Ti. Se trata la solución de titanio, ácida y fría, con solución diluída de amoníaco, hasta que la concentración de ácido sea menor que 0,2 *N*, y entonces, se agrega, mientras se agita solución acuosa de ácido selenioso al 5 por ciento, hasta que el precipitado coagule. El precipitado es $H_2[TiO_2 . SeO_3] . 2 H_2O$ y pierde el agua a 110° C; coprecita ácido selenioso, de modo que

---

* Antipirina ó 1 fenil 2 - 3 dimetilpirazolona,

N
CH_3 — N CO
CH
CH_3 — C

(N. del T.)

el precipitado no puede pesarse directamente. Para facilitar la filtración, se agrega un acelerador Whatman (o un tercio de tableta sin cenizas) y se deja sedimentar durante varias horas. Se filtra el precipitado con succión suave, por papel de filtro Whatman nº 41 ó 541, sostenido por un cono filtrante de Whatman (endurecido nº 51), y se lava con agua fría. Se pasa el precipitado húmedo a un crisol de porcelana, sílice o Main-Smith, tarado, se lo seca sobre llama pequeña, se calienta hasta eliminar el selenio, y se calcina hasta constancia de peso. Se pesa TiO_2.

D. Determinación de titanio con ácido para-hidroxifenilarsónico. — *Técnica.* — Se disuelve la muestra (1) que no contenga más de 0,05 g de óxido de titanio, en ácido sulfúrico o clorhídrico, y se diluye a 200 ml. La cantidad de ácido presente debe ser tal que la solución sea, después que se hayan agregado los reactivos y terminada la precipitación, como máximo, 0,6 N, de ácido clorhídrico, ó 1,8 N de ácido sulfúrico. Se calienta la solución a ebullición; si contiene hierro, se agregan 2 - 3 g de tiocianato de amonio p. a.; y 100 ml de una solución acuosa de ácido para-hidroxifenilarsónico, $HO.C_6H_4AsO_3H_2$, al 4 por ciento. Se calienta a ebullición incipiente durante 15 minutos, para coagular el precipitado; se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra con succión, por papel de filtro Whatman nº 42 ó 542, sostenido por cono filtrante (Whatman nº 51 endurecido). Se lava el precipitado 5 - 6 veces con una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico 0,25 N, que contenga 0,5 g de ácido para hidroxifenilarsónico en 100 ml (si hay hierro debe agregarse además, 1-2 g de tiocianato de amonio por cada 100 ml de solución de lavado). Finalmente se lava el precipitado 2 - 3 veces con solución acuosa de nitrato de amonio al 2 por ciento. Se pasa el filtro conjuntamente con el precipitado a un crisol de Main - Smith, tarado, se calcina suavemente, al principio, hasta que todo el carbón se haya quemado *(esta operación debe efectuarse en una campana de gases con buen tiraje de aire)*, y después a toda llama de un mechero de Fischer, hasta constancia de peso. Se pesa TiO_2

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación, puede emplearse la muestra del Bureau of Analysed Samples "Iron Ore, nº 175 A". Se disuelven 4 g de esta muestra en 100 ml de ácido clorhídrico diluído (1 + 2) y se filtra. El residuo insoluble se disgrega, por fusión, con carbonato de sodio; se trata el producto de la fusión con agua y se pasa al filtrado principal; se elimina la sílice en la forma corriente; se agrega 4 g de tiocianato de amonio p.a., se diluye a 200 - 250 ml y se prosigue la determinación como se ha indicado.

CIRCONIO

IV. 41,

Consideraciones generales. — El circonio puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Precipitando fosfato de circonio, $Zr(HPO_4)_2$, *y calcinándolo a pirofosfato,* ZrP_2O_7. — El circonio precipita cuantitativamente en soluciones de ácido sulfúrico al 10 por ciento, en volumen, con fosfato diamónico, en un exceso de 50 - 100 veces, con respecto a la cantidad teóricamente requerida. El precipitado se lava con una cantidad moderada de solución de nitrato de amonio al 5 por ciento, para eliminar el exceso de fosfato; un lavado prolongado llega a producir la hidrólisis del fosfato de circonio y pérdida de fosfato, lo que motiva errores de hasta 1 - 2 por ciento. Si hay titanio, debe agregarse un exceso de peróxido de hidrógeno, antes del fosfato diamónico. El cerio debe encontrarse al estado trivalente; en presencia de torio hay que efectuar una reprecipitación. El hierro debe estar como ferroso; no debe haber uranio y estaño, pues interfieren.

B. Precipitando selenito básico de circonio y después calcinando a dióxido, ZrO_2. — El circonio precipita como selenito básico con ácido selenioso, en solución diluída caliente de ácido clorhídrico; el precipitado se lava con ácido clorhídrico diluído, y después se calcina, y pesa ZrO_2. No deben haber otros ácidos y la concentración en ácido clorhídrico debe ser del 5 - 7 por ciento, en volumen. Este método permite separar en una sola precipitación circonio de los cationes de las tierras raras (el cerio debe estar como trivalente) y del aluminio. El hierro no interfiere cuando se encuentra en una proporción de hasta el 10 por ciento del peso de circonio, si se efectúa la precipitación en solución diluída, por ejemplo, en 100 - 200 ml de solución, que contenga 0,05 g de ZrO_2, y duplicando la cantidad de solución de ácido selenioso que se emplea para la precipitación.

También puede transformarse el precipitado en selenito neutro, $Zr(SeO_3)_2$, por digestión, a 100°C (secc. *III, 152*) y pesarlo en esta forma, después de secado a 100 - 150°C.

C. Precipitando n-propilarsonato de circonio y calcinando a dióxido, ZrO_2. — El circonio precipita cuantitativamente en solución diluída de ácido sulfúrico, con solución acuosa de ácido n-propilarsónico; el estaño interfiere, pero se lo elimina fácilmente del óxido de circonio obtenido, por calcinación del preci-

pitado, agregando yoduro de amonio pulverizado y volviendo a calcinar (secc. *IV, 22'A*). No interfieren: el titanio, aluminio, cromo, cobalto, níquel, cobre, uranio, vanadio, torio, molibdeno y tungsteno. La precipitación cuantitativa del circonio puede efectuarse en presencia de cantidades grandes de hierro; pero se absorbe una cantidad pequeña de hierro por el precipitado de circonio; el hierro se elimina totalmente por reprecipitación, por esto, es un método muy útil en el análisis de aceros especiales que contienen circonio. Otros detalles experimentales se dan en la secc. *IV, 96 N*, con los que se puede establecer la técnica a seguir para la determinación de circonio, en muestras simples o complejas.

D. Precipitando para-hidroxifenilarsonato de circonio y calcinando a dióxido, ZrO_2. — El procedimiento es análogo al ya dado para titanio (secc. *IV, 40 D*); la concentración del ácido no debe ser mayor que 3 *N*, si es clorhídrico, y de 1,5 *N*, si es sulfúrico. Este método permite separar en una sola precipitación circonio de cobre, cadmio, vanadio pentavalente, molibdeno hexavalente, uranio hexavalente, hierro trivalente, aluminio, cromo, níquel, cobalto, cinc, manganeso, bismuto y alcalinotérreos. Se evita la interferencia de hierro férrico, agregando tiocianato de amonio (unos 2,5 para un máximo de 100 mg de Zr). No debe haber fosfato; interfieren titanio, torio, cerio y estaño. Se calcina el precipitado, calentando, en atmósfera de hidrógeno, en crisol de Rose, y se termina la calcinación al aire, hasta obtener el dióxido; si el precipitado se calcina directamente al aire, puede quedar arsénico que después resulta difícil eliminar.

E. Precipitando mandelato de circonio y calcinando a dióxido, ZrO_2. — El circonio precipita, en una solución de ácido clorhídrico, con ácido mandélico, $C_6H_5 . CHOH . COOH$, como mandelato de circonio, $Zr(C_8H_7O_3)_4$, que se calcina y se pesa como dióxido. Se puede separar así circonio de: titanio, hierro, vanadio, aluminio, cromo, torio, cerio, estaño, bario, calcio, cobre, bismuto, antimonio y cadmio. Si se emplea ácido sulfúrico, la concentración no debe exceder de 5 por ciento; en concentraciones más altas se obtienen resultados bajos.

A. Determinación de circonio como pirofosfato. — Técnica. — La solución de circonio debe contener un 10 por ciento, en volumen, de ácido sulfúrico (aproximadamente 3,7 *N*) y no más de 0,1 g de circomio. Se agrega unos ml de agua oxigenada de 100 volúmenes, para oxidar y complejar el titanio presente, y mantenerlo en solución; si no hay titanio, no es necesaria la adición de peróxido de hidrógeno. Se agrega una solución recién preparada de fosfato diamónico al 10 por ciento, 10 ml por cada

10 mg de circonio pero no menos de 20 ml. Se diluye a 300 ml y se regula la acidez de modo que sea alrededor de 3,7 *N*, en ácido sulfúrico o clorhídrico. Se hierve la solución durante unos minutos, se digiere, durante 15 - 30 minutos a bañomaría y se deja enfriar hasta unos 60° C. Para facilitar la filtración se agrega un acelerador de Whatman (o una cantidad equivalente de pulpa de papel de filtro sin cenizas) y se filtra por papel de filtro cuantitativo. Si hay poco circonio ($<$ 10 mg), para completar la precipitación, se deja hasta el día siguiente. Se lava con 100 - 150 ml de ácido sulfúrico 2 *N*, que contenga 2,5 g de fosfato diamónico en 150 ml y después con solución fría de nitrato de amonio al 5 por ciento, hasta eliminación de sulfato. Si la solución contiene únicamente circonio y alcalinos, se lava solamente con solución de nitrato de amonio. Se seca el papel de filtro conjuntamente con el precipitado, a 100 - 110° C; se lo coloca en un crisol de platino, tarado, previamente calcinado a 1150° C y se quema el papel de filtro a la menor temperatura posible. Después que se ha quemado la mayor parte del carbón, se eleva gradualmente la temperatura hasta un rojo sombra y, finalmente, hasta 1100 - 1150° C, durante 1 - 3 horas, en mufla eléctrica. Se pesa ZrP_2O_7.

B. Determinación de circonio con ácido selenioso. — Técnica. — La solución (200 ml) debe contener un 5 por ciento, en volumen, de ácido clorhídrico (el ácido sulfúrico no es conveniente) y no más de 0,2 g de circonia. Se agrega 20 ml de solución de ácido selenioso al 12,5 por ciento y se hierve durante unos minutos. Se deja sedimentar el precipitado de selenito básico; se filtra por papel de filtro cuantitativo, se lava con ácido clorhídrico al 3 por ciento, caliente, que contenga una cantidad pequeña de ácido selenioso, se seca en un crisol tarado, de porcelana, platino o Main - Smith y se calcina hasta constancia de peso. Se pesa ZrO_2.

También, puede pesarse el precipitado de circonio como selenito neutro (secc. *III, 152*); se lo filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado*, tarado (porosidad nº 4); se lava con ácido clorhídrico caliente; se continúa lavando con agua fría hasta eliminación de ácido selenioso, y se seca a 110 - 150° C, hasta constancia de peso. El factor gravimétrico para pasar de selenito neutro de circonio, $Zr\ (Se0_3)_2$, a circonio, Zr, es 0,2643. Con cantidades grandes de precipitado, se obtienen resultados ligeramente elevados. Por esto, se prefiere el método volumétrico (secc. *III, 152*).

E. Determinación de circonio con ácido mandélico. — Técnica. — La solución (20 - 30 ml) puede contener 0,05 - 0,2 g de circonio y debe tener una concentración de ácido clorhídrico de un

20 por ciento, en volumen. Se agrega 50 ml de solución acuosa de ácido mandélico al 16 por ciento y se diluye a 100 ml. Se calienta lentamente hasta 85° C y se mantiene esta temperatura durante 20 minutos. Se filtra, el precipitado obtenido, por papel de filtro cuantitativo, se lava con solución caliente de ácido clorhídrico al 2 por ciento y ácido mandélico al 5 por ciento. Se calcina el filtro, conjuntamente con el precipitado, en la forma usual. Se pesa ZrO_2.

TALIO

IV, 42

Consideraciones generales. — El talio puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como cromato talioso, Tl_2CrO_4. — El talio debe estar como talioso; si estuviera como tálico, se reduce con dióxido de azufre, antes de efectuar la precipitación; el exceso de dióxido de azufre, se elimina por ebullición.

B. Como cobaltinitrito talioso, $Tl_3[Co(NO_2)_6]$. — Se precipita cuantitativamente el talio talioso con una solución especial de cobaltinitrito de sodio, a 30 - 40°C, en solución de ácido fórmico al 5 por ciento.

A. Determinación de talio como cromato. — Técnica. — La solución (100 ml) debe contener alrededor de 0,1 g de talio; no debe haber una cantidad excesiva de sales de amonio, ni ninguna sustancia que forme precipitado con solución de amoníaco, ni que pueda reducir el cromato de potasio o que reaccione con el cromato de potasio o la sal taliosa, en solución amoniacal. Se neutraliza la solución de talio (100 ml) con solución diluída de amoníaco (2 + 1), agregando 3 ml más, en exceso. Se calienta a unos 80° C y se agrega, lentamente mientras se agita, 2 g de cromato de potasio en solución al 10 por ciento. Se deja en reposo a temperatura ambiente, durante por lo menos, 12 horas. Se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado, se lava con solución de cromato de potasio al 1 por ciento y después, con alcohol al 50 por ciento; se seca a 120° C, hasta constancia de peso. Se pesa Tl_2CrO_4.

B. Determinación de talio como cobaltinitrito talioso. — Técnica. — La solución (100 ml) debe contener 0,1 - 0,2 de talio y un 5 por ciento de ácido fórmico; no debe haber potasio ni otros iones que puedan precipitar con el cobaltinitrito de sodio. Se calienta la solución a 30 - 40° C y se agrega el reactivo preci-

pitante en exceso (1), a la misma temperatura. Se deja en reposo durante 1 hora, se filtra el precipitado de cobaltinitrito talioso, de color escarlata, por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con agua fría y se seca a 100° C, hasta constancia de peso. Se pesa $Tl_3[Co(NO_2)_6]$.

Nota. 1. La solución del reactivo precipitante se prepara mezclando volúmenes iguales de (a) 28,6 g de nitrito de cobalto y 50 ml de ácido fórmico al 50 por ciento, en 500 ml de agua, y (b) 180 g de nitrito de sodio en 500 ml de agua.

CALCIO

IV, 43

Consideraciones generales. — El calcio puede considerarse gravimétricamente en las formas siguientes:

Precipitando oxalato de calcio, $CaC_2O_4 . H_2O$, *y pesando carbonato de calcio* (el mejor método) *u óxido de calcio,* CaO. — Estos métodos ya se trataron en detalle en la secc. *IV, 10* (ver también, secc. *III, 154*). El calcio puede separarse del magnesio mediante una sola precipitación, precipitando molibdato de calcio, $CaMoO_4$. (secc. *IV, 98 H*; compárese con secc. *IV, 18 A*).

El calcio puede determinarse en solución neutra (*p*H 7 - 8), como tungstato de calcio, $CaWO_4$, precipitándolo con solución de tungstato de sodio. Esta precipitación puede efectuarse en presencia de magnesio, si la concentración de magnesio no es mayor que la del calcio.

Determinación de calcio como tungstato de calcio. — *Técnica.* — La solución (100 ml) debe tener alrededor de 0,04 g de calcio y un *p*H de 7 - 8 (1). Se agrega, ya sea solución diluída de hidróxido de sodio o ácido acético diluído, para llevar al *p*H, indicado, empleando como indicador rojo de cresol. Cantidades grandes de sales de amonio dificultan la precipitación. Se calienta la solución a unos 80° C y se agrega, mientras se agita, 2,0 ml de solución de tungstato de sodio (2). El tungstato de calcio precipita inmediatamente. Se enfría con hielo, durante 30 minutos, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (porosidad nº 3) o de porcelana porosa, tarado, se lava con 20 ml de agua caliente y se seca 110° C, durante 1 hora, hasta constancia de peso. Se pesa $CaWO_4$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, puede prepararse una solución, disolviendo 1,0 g de carbonato de calcio

p.a., pesando al 0,1 mg, en una pequeña cantidad de ácido clorhídrico diluído, y diluyendo a 250 ml en un matraz aforado. Se pueden tomar porciones de 25 ml de esta solución y diluirlas a 100 ml.

2. La solución se prepara disolviendo 19,0 g de tungstato de sodio p.a. $Na_2WO_4 . 2\,H_2O$, en 100 ml de agua.

ESTRONCIO

IV, 44

Consideraciones generales. — El estroncio puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como sulfato de estroncio, $SrSO_4$. — Éste es el método más exacto; interfieren el calcio, bario y plomo, cuyos sulfatos son escasamente solubles; la solución, preferentemente de cloruros, debe ser neutra. Si hay mucho ácido; se lo elimina por evaporación. El sulfato de estroncio es más soluble en medio ácido, debido a la reacción:*

$$SrSO_4 + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + Sr^{++}$$

El sulfato de estroncio tiene una solubilidad de aproximadamente 0,14 g/l a temperatura ambiente; la solubilidad disminuye por adición de un *ligero* exceso de ácido sulfúrico (efecto de ion común), y de alcohol al 50 por ciento.

B. Precipitando oxalato de estroncio y pesando óxido, SrO. — El estroncio se precipita como oxalato, $Sr . C_2O_4 . H_2O$; se calcina y se pesa como óxido, SrO. Los detalles experimentales son los dados en la secc. *IV, 10*, pero debe agregarse algo de alcohol, para disminuir la solubilidad del precipitado. No debe haber calcio, bario, magnesio ni otros iones que interfieran.

A. Determinación de estroncio como sulfato. — Técnica. — La solución (100 ml) debe contener alrededor de 0,2 g de estroncio y ser muy ligeramente ácida, de ácido clorhídrico (1). Se agregan, lentamente, ácido sulfúrico diluído en un exceso de diez veces la cantidad teórica requerida, y un volumen de alco-

* Al aumentar la concentración de ion hidrógeno, disminuye la de ion sulfato, pues se forma el ion bisulfato, ácido débil y en consecuencia, debe aumentarse la concentración de estroncio en la solución, para que se satisfaga el producto de solubilidad del sulfato de estroncio.

$$Sr\,SO_4 \rightleftharpoons Sr^{++} + SO_4^{--}$$

$$S_{SrSO_4} = [Sr^{++}][SO_4^{--}] = 5.3 \times 10^{-7}$$

$$H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons HOS_4$$

$$K = \frac{[H^+]\,[SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]} = 1.15 \times 10^{-2}$$

(N. del T.)

hol igual al de la solución. Se agita bien y se deja en reposo durante, por lo menos, 12 horas. Se filtra el precipitado por un crisol filtrante de Vitreosil o porcelana porosa, tarado; se lava con alcohol al 75 por ciento, al que se le ha agregado unas gotas de ácido sulfúrico, y finalmente, con alcohol puro, hasta eliminación de sulfato. Se seca y calcina (en cápsula para calcinación de crisoles o en crisol de níquel más grande) al rojo sombra, hasta constancia de peso. También se puede filtrar por papel de filtro; el papel debe quemarse separado del precipitado (secc. *II, 36 C*), para evitar la posible reducción del sulfato a sulfuro, y después, calcinar el residuo conjuntamente con el precipitado, en un crisol de porcelana, sílice o platino, tarado. Se pesa $SrSO_4$.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede prepararse una solución, disolviendo 0,3 - 0,4 g, pesado al 0,1 mg, de carbonato de estroncio p.a., en una cantidad pequeña de ácido clorhídrico (secc. *IV, 10*), y diluyendo a 100 ml.

BARIO

IV, 45

Consideraciones generales. — El bario puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como sulfato de bario, $BaSO_4$. — Este es el método que más se emplea para determinar bario. La interferencia de diversos iones como ser: calcio, estroncio, plomo, nitrato, etc., que contaminan el precipitado, ya ha sido tratada el detalle en la secc. *IV, 6.*

B. Como cromato de bario, $BaCrO_4$. — Este método es de limitada aplicación, debido a las numerosas interferencias, sin embargo, es útil para la separación del bario del calcio y estroncio. El cromato de bario puede ser calentado hasta el rojo sin que se descomponga. Si aparecen manchas verdes de óxido crómico, debidas a reducción del cromato, se prosigue calcinando, con libre acceso de aire para permitir la oxidación a cromato.

La precipitación de cromato de bario, generalmente, se efectúa en solución diluída de ácido acético cuyo *p*H se regula con acetato de amonio; debe reprecipitarse en presencia de mucho estroncio y/o calcio.

A. Determinación de bario como sulfato. — *Técnica.* La solución (100 ml) no debe contener más de 0,15 g de bario (1) y no más de 1 por ciento, en volumen, de ácido clorhídrico con-

centrado. Se calienta a ebullición, y se agrega, lentamente, mientras se agita, un ligero exceso de ácido sulfúrico N, caliente. Se digiere a bañomaría hasta que el precipitado haya sedimentado; se filtra, se lava con agua caliente, que contenga unas gotas de ácido sulfúrico, y después, con cantidades pequeñas de agua, hasta eliminación del ácido. Los detalles experimentales de la filtración, lavado y la operación de calcinación, se dan en la secc. *IV, 6.* Se pesa $BaSO_4$.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede prepararse una solución, disolviendo alrededor 0,3 g, pesado al 0,1 mg, de cloruro de bario p.a., en 100 ml de agua, y agregando 1 ml de ácido clorhídrico concentrado.

B. Determinación de bario como cromato. — *Técnica.* 1. La solución (200 ml) (1) no debe contener más de 0,4 g de bario y debe ser neutra. Se agrega, a la solución, 1,0 ml de ácido acético 6 N y 10 ml de acetato de amonio 3 N, neutro, se calienta a ebullición y se agrega gota a gota, mediante bureta, un ligero exceso de solución diluída y caliente de cromato de amonio (2), mientras se agita. Se coloca el vaso a bañomaría hasta que sedimente el precipitado; se comprueba si no se forma más precipitado, agregando una cantidad pequeña del reactivo precipitante. Se deja enfriar; se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa, tarado; se lava con agua caliente, hasta que 1 ml de los lavados, sólo dé una coloración rojo ladrillo con solución neutra de nitrato de plata. Se coloca el crisol en el interior de una cápsula para calcinación de crisoles, o dentro de un crisol más grande de porcelana o de níquel, y se calienta a una temperatura que no exceda la del rojo sombra, y el precipitado tenga un color uniforme amarillo vivo, hasta constancia de peso. Se pesa $BaCrO_4$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede prepararse una solución, disolviendo en 200 ml de agua alrededor de 0,4 g, pesado al 0,1 mg, de cloruro de bario p.a.

2. La solución de cromato de amonio se prepara disolviendo 10 g de dicromato de amonio, puro (exento de sulfato), en 100 ml de agua, y agregando solución diluída de amoníaco, hasta que el color de la solución sea amarillo claro.

Técnica 2. La solución (100 ml) no debe contener más de 0,30 g de bario y debe ser neutra. Se agregan 10 ml de ácido acético N y 5 g de cloruro de amonio p. a., y se agita hasta disolución. Se calienta a ebullición y se agrega, lentamente, mientras se agita, 10 ml de solución de cromato de potasio p. a., al 10 por ciento. Se hace hervir suavemente durante 2 - 3 minutos y se deja en reposo hasta el día siguiente. Se filtra el cromato de

bario por crisol filtrante de Gooch, porcelana porosa o vidrio *sinterizado*, tarado; se lava con 50 ml de agua fría y se seca a 130°C, hasta constancia de peso. Se pesa $BaCrO_4$.

MAGNESIO

IV, 46.

Consideraciones generales. — El magnesio puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Precipitando fosfato amónico magnésico hexahidrato, $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ *y pesando en esta forma o como pirofosfato de magnesio* $Mg_2P_2O_7$. — Ya se han visto estas determinaciones en la secc. *IV, 11*.

B. Como "oxinato" de magnesio (8-hidroxiquinolato) $Mg(C_9H_6ON)_2 . 2 H_2O$. — Los detalles experimentales para el caso en que solamente haya alcalinos con el magnesio, figuran en la secc. *III, 138*, técnica B. También se obtienen resultados satisfactorios empleando la técnica, ligeramente modificada, que se da más adelante.

Se evita la interferencia de los metales pesados, con excepción de cobre, cadmio y cinc, si se precipita el magnesio en una solución inicialmente neutra, a la que se le agregan 10 - 20 ml de hidróxido de sodio 2 *N* y 5 g de tartrato de sodio. Si la solución contiene cobre, cadmio y/o cinc, se los puede separar precipitándolos con oxina, en solución de ácido acético, y después, se determina magnesio en el filtrado. Si hay aluminio, se lo precipita con oxina, en solución neutra o ligeramente ácida (véase secc. *III, 138, técnica A*), y se determina el magnesio en el filtrado.

En todos los casos en que hubieran otros cationes en solución, excepto los alcalinos, debe efectuarse una reprecipitación. El primer precipitado de oxinato de magnesio se disuelve en el menor volumen posible de ácido clorhídrico diluído, se agregan 1 - 2 g de acetato de amonio y unas gotas de solución de oxina; la solución se alcaliza con solución diluída de amoníaco, empleando como indicador *o* - cresolftaleína *. La solución se hace hervir durante unos minutos, para que el precipitado se vuelva cristalino; se filtra, se seca y se pesa.

C. Como 8-hidroxiquinaldinato de magnesio (2-metiloxinato), $Mg(C_{10}H_8ON)_2$. — El magnesio se precipita en solución

* La *o*-cresolftaleína o di-*o*-cresolftalida, *p*H 8,2 - 9,8, vira de incoloro a rojo violeta. *(N. del T.)*

amoniacal con 8-hidroxiquinaldina (2 metiloxina) a *p*H 9,3, como el complejo, $Mg(C_{10}H_8ON)_2$, y se lo pesa como tal, secándolo a 130-140°C. Interfieren numerosos iones (véase secc. *I, 62, P*).

B. Determinación de magnesio como 8-hidroxiquinolato ("oxinato"). — *Técnica*. Para la práctica de esta determinación se puede emplear alrededor de 0,20 g, pesado al 0,1 mg, de sulfato de magnesio p. a., disuelto en 100 ml de agua. Se agregan 2 g de cloruro de amonio y 0,5 ml de solución alcohólica del indicador *o*-cresolftaleína al 0,2 por ciento; se alcaliza con solución de amoníaco 6 *N*, hasta obtener color rojo violeta (*p*H, aproximadamente 9,5), y después, se agrega 2 ml, en exceso, de solución de amoníaco. Se calienta a 70-80°C; se agrega lentamente y mientras se agita solución de oxina al 2 por ciento, en ácido acético 2 *N*, hasta que haya un pequeño exceso, que se reconoce por el color amarillo intenso de la solución sobrenadante. Debe evitarse un exceso grande del reactivo, pues, entonces, precipita. Se digiere el precipitado a bañomaría durante 10 minutos, agitando con frecuencia y se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se lava el precipitado con solución diluída de amoníaco (1 + 40), se seca a 100-110°C, hasta constancia de peso, y se pesa $Mg(C_9H_6ON)_2 . 2\,H_2O$. También, el precipitado se puede secar a 155-160°C, y pesar el compuesto anhidro, $Mg(C_9H_6ON)_2$.

C. Determinación de magnesio como 8-hidroxiquinaldinato (2-metiloxinato). — *Técnica*. La solución (150-200 ml) debe contener como máximo 0,05 g de magnesio. Se agregan 3 ml de la solución de 8-hidroxiquinaldina (2-metiloxina) (1) por cada 10 mg de magnesio, y solución concentrada de amoníaco, hasta que el *p*H sea mayor que 9,3, o hasta que no se forme más precipitado. Se digiere la solución a 60-80°C, durante 20 minutos y se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se lava el precipitado con agua caliente y se seca a 130-140°C, hasta constancia de peso. Se pesa: $Mg(C_{10}H_8ON)_2$.

Nota. 1. La solución se prepara disolviendo 5 g de 8-hidroxiquinaldina en 12 g de ácido acético glacial y diluyendo a 100 ml con agua.

SODIO

IV, 47.

Consideraciones generales. — El sodio se determina gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como sulfato de sodio Na_2SO_4. — Cualquier sal de sodio, de un ácido volátil, se puede transformar en sulfato de sodio mediante evaporaciones repetidas con ácido sulfúrico.

Se forma bisulfato de sodio, $NaHSO_4$:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

que se transforma en pirosulfato de sodio, $Na_2S_2O_7$:

$$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

y finalmente, con cierta dificultad, sulfato neutro, Na_2SO_4:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

La transformación a sulfato neutro se facilita agregando una cantidad pequeña de carbonato de amonio, pulverizado; se forma sulfato de amonio, que se volatiliza totalmente.

$$Na_2S_2O_7 + (NH_4)_2CO_3 = Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO_2$$

B. Como acetato de sodio, cinc y uranilo, $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6\,H_2O$. — *Al agregar un gran exceso de la solución* acetato de cinc y uranilo a una solución concentrada de una sal de sodio, precipita acetato de sodio, cinc y uranilo. Este compuesto es moderadamente soluble en agua (58,5 g/l, a 21°C), de modo que debe adoptarse un procedimiento especial para filtrar y lavar el precipitado. El potasio no interfiere, siempre que no haya más de 0,05 g/ml, en la solución en que se ha de efectuar la precipitación. El amonio, calcio, estroncio, bario, magnesio, hierro, aluminio y cromo, no interfieren si se hallan en cantidades moderadas de hasta 200 mg, si se emplea 100 ml de la solución del reactivo precipitante; pero no debe haber litio, pues también forma un acetato triple poco soluble. La solución no debe contener oxalatos, tartratos, fosfatos y arseniatos, pues forman precipitados con el ion uranilo. No debe contener sulfato cuando hay potasio, debido a que el sulfato de potasio es poco soluble en la solución del reactivo; de ser necesario, el sulfato se elimina con cloruro de bario.

C. Como acetato de sodio, magnesio y uranilo, $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6{,}5\,H_2O$. — Esta determinación es análoga a la B, excepto que se usa, como reactivo precipitante, una solución de acetato de magnesio y uranilo. Este método se emplea con solu-

ciones que contienen hasta 25 mg de sodio, aunque, trabajando con cuidado podría determinarse hasta 50 mg; el volumen de la solución debe ser 5 ml. Los iones amonio y calcio, prácticamente no interfieren; las cantidades máximas de potasio, empleando 50 y 100 ml del reactivo, son respectivamente 0,1 y 0,25 g. Este método puede aplicarse a la determinación de sodio en feldespatos (véase secc. *IV, 99 F*).

La solubilidad del acetato triple, en agua, es 32,8 g/l, y en alcohol etílico absoluto es 0,25 g/l. La solubilidad del acetato triple disminuye mucho por un gran exceso de sus iones (efecto de ion común), lo que permite emplearlo para la determinación cuantitativa de sodio. Ambos acetatos triples, el de cinc y el de magnesio dan con facilidad soluciones sobresaturadas, por lo que la solución debe mantenerse en agitación vigorosa, de preferencia mecánica, durante por lo menos 30 minutos, para asegurar la precipitación. La precipitación debe efectuarse a una temperatura que no exceda de 20°C; la temperatura debe mantenerse dentro de ± 1°C, pues la solubilidad aumenta mucho con la temperatura.

A. Determinación de sodio como sulfato. — *Técnica.* Para esta determinación es conveniente emplear un crisol de Main-Smith (secc. *II, 36 B*). Se evapora la solución (1) a sequedad, a bañomaría, en un crisol Main-Smith, tarado. Se coloca en un triángulo o una plancha, de temperatura regulable, se agrega unos ml de ácido sulfúrico, gota a gota, sobre la tapa del crisol y se evapora nuevamente a sequedad, *bajo campana de gases,* hasta que cese el desprendimiento de vapores. Se repite 2 veces esta operación. Se deja enfriar; se agrega carbonato de amonio en terrones pequeños, para descomponer el pirosulfato formado, y se calienta al rojo sombra, durante 15 minutos. Se deja enfriar en un desecador durante 25 minutos y se pesa inmediatamente. Se repite la calcinación hasta constancia de peso. Se pesa Na_2SO_4.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación se puede preparar una solución pesando, al 0,1 mg, aproximadamente 0,5 g de cloruro de sodio p.a. y disolviéndolo en una cantidad pequeña de agua.

B. Determinación de sodio como acetato de sodio, cinc y uranilo. — *Técnica.* Con este método, la solución final puede contener hasta 0,05 g/ml de sodio, aunque es preferible que no pase de 0,008 g/ml de sodio. Se trata la solución concentrada de sodio (por ejemplo 1,5 ml) (1) con 15 ml de la solución acetato de cinc y uranilo (2) y se agita vigorosamente, si es posible, mecánicamente, durante 30 minutos, por lo menos. Se deja en

reposo durante 1 hora y se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (porosidad nº 4, tarado). Se lava el precipitado, primero, cuatro veces con porciones de 2 ml de la solución del reactivo precipitante (se deja que cada lavado escurra totalmente antes de agregar una nueva porción), después, 5 veces con alcohol al 95 por ciento, saturado con acetato de sodio, cinc y uranilo, (en porciones de 2 ml) y finalmente, con una cantidad pequeña de éter anhidro o de acetona. Se seca durante 30 minutos a 105°C (3). Se pesa $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 . 6\,H_2O$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación se puede preparar una solución evaporando a bañomaría 20 ml de cloruro de sodio 0,1 *N*, hasta obtener un volumen de 1,5 ml.

2. La solución del reactivo precipitante se prepara mezclando volúmenes iguales de las soluciones *A* y *B*.

Solución A: se disuelve 20 g de acetato de uranilo cristalizado, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 2\,H_2O$, en 4 ml de ácido acético glacial y 100 ml de agua, calentando si fuera necesario.

Solución B: se disuelve 90 g de acetato de cinc cristalizado, $Zn(C_2H_3O_2)_2 . 3\,H_2O$, en 3 ml de ácido acético glacial y 100 ml de agua.

3. También puede hacerse pasar aire por el crisol filtrante, durante 5 minutos; limpiar exteriormente el crisol con un repasador limpio de lino, dejarlo, al aire o en un desecador, durante 10 - 15 minutos y pasarlo.

C. Determinación de sodio como acetato de sodio, magnesio y uranilo. — *Técnica.* La solución de la sal de sodio debe evaporarse hasta 5 ml, si hay 10 mg o más de sodio; si hay 1 mg, el volumen debe reducirse a 1 -2 ml. Se agrega a la solución (1) un exceso de la solución reactivo límpida (2) (como guía aproximada, se establece 10 ml de la solución del reactivo por mg de sodio) ; un exceso de reactivo no perjudica. Se sumerge el recipiente en un baño que se mantiene a 20° ± 1°C, y se agita *vigorosamente*, de preferencia mecánicamente, durante 30 - 45 minutos. Se filtra inmediatamente el precipitado por crisol filtrante de vidrio *sinterizado*, tarado, empleando una succión suave, y después que ha pasado toda la solución, se lava el precipitado 4 - 5 veces con porciones de 5 ml de alcohol al 95 por ciento, saturado con acetato de sodio, magnesio y uranilo, mantenido a una temperatura de 20 ± 1°C. Se seca a 105°C, durante 30 minutos, y se pesa $NaMg(UO_2)_3(CH_2H_3O_2)_9 . 6{,}5\,H_2O$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, una solución conveniente puede contener 25 mg de sodio en 5 ml.

2. El reactivo se prepara como sigue:

Solución A: 21,3 g de acetato de uranilo cristalizado

$UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$; 15 g de ácido acético glacial y 230 ml de agua.

Solución B: 125 g de acetato de magnesio cristalizado, $Mg(C_2H_3O_2) \cdot 6\,H_2O$; 15 g de ácido acético glacial y 250 ml de agua. Las soluciones *A* y *B* se calientan por separado, hasta que se disuelvan las sales, y entonces, se mezclan ambas soluciones, a 70°C, y se deja enfriar hasta 20°C. Se coloca el recipiente, que contenga la solución del reactivo precipitante, en agua a 20 ± 1 grado centígrado, y se lo deja a esta temperatura durante 1 - 2 horas, para que las sales en exceso se separen cristalizadas. Se filtra la solución por un filtro seco y se recoge el filtrado en un recipiente seco. La solución es estable durante un largo período (8 meses), si se la conserva al abrigo de la luz directa del sol.

POTASIO

IV, 48.

Consideraciones generales. — El potasio se determina gravimétricamente en las siguientes formas:

A. Como cloroplatinato de potasio, $K_2[PtCl_6]$. — Este método puede aplicarse solamente a muestras en que el potasio se pueda transformar totalmente en cloruro de potasio, por evaporación con HCl (o bien siguiendo la técnica de la secc. *IV, 47 B*) *, pues únicamente de una solución de cloruro de potasio se puede precipitar cuantitativamente el potasio como cloroplatinato de potasio, $K_2[PtCl_6]$, con ácido cloroplatínico, $H_2[PtCl_6]$. Deben eliminarse las sales de amonio y las de los demás metales, excepto el sodio y el potasio. El cloroplatinato de sodio es soluble en alcohol al 80 por ciento, lo que constituye el fundamento de un método para separar sodio del potasio. El potasio se determina por este método cuando se lo deba separar del sodio. Esta separación se efectúa corrientemente, por el método del ácido perclórico, que es más económico ** (véase *B* a continuación). El cloroplatinato de potasio se reduce con magnesio a metal y se pesa platino.

Mediante este método, reduciendo el cloroplatinato a platino,

* Los nitratos, carbonatos, sulfitos, etc., se transforman en cloruros por evaporación con ácido clorhídrico. Las sales de ácidos no volátiles, como los sulfatos, se transforman en cloruros, por reacción con cloruro de bario. *(N. del T.)*

** Cuando se ha de determinar potasio en trabajos de rutina, puede recuperarse el platino y volver a preparar ácido cloroplatínico, por lo que así el método no resulta tan antieconómico. *(N. del T.)*

en lugar de pesar cloroplatinato de potasio, puede determinarse potasio en presencia de fosfatos, boratos, silicatos, sulfatos, calcio, magnesio y muchos otros cationes. La solución no debe contener sales de amonio, pues precipitaría cloroplatinato de amonio.

B. Como perclorato de potasio, $KClO_4$. — En este método se emplea ácido perclórico, relativamente barato como reactivo precipitante. Interfieren todos los cationes, excepto el litio y el sodio, y en la solución debe haber únicamente cloruros. En estas condiciones, puede emplearse este método para *separar cuantitativamente potasio del sodio y litio*. Los cloruros de estos tres metales alcalinos se transforman en percloratos, por evaporación con ácido perclórico (*peligroso*, véase la secc. *IV, 70*). Los percloratos se tratan con una mezcla formada por 4 volúmenes de alcohol *n*-butílico anhidro y 1 volumen de acetato de etilo absoluto. Se disuelven los percloratos de sodio y de litio, quedando sin disolverse perclorato de potasio, que se filtra, se lava, se seca y se pesa. El acetato de etilo se elimina de los lavados por evaporación, reduciendo el volumen a un quinto, y el sodio se precipita como cloruro de sodio, agregando una solución de cloruro de hidrógeno en alcohol *n*-butílico. Se filtra el cloruro de sodio y se pesa. El filtrado de la determinación de sodio se evapora y se determina litio como sulfato.

Si solamente debe determinarse potasio, la mezcla de percloratos se trata con acetato de etilo *anhidro*, que disuelve los percloratos de litio y de sodio, quedando sin disolver el perclorato de potasio, que se puede separar por filtración, secar y pesar.

SOLUBILIDAD EN ACETATO DE ETILO DE LOS PERCLORATOS ALCALINOS A 25° C, EN GRAMOS POR CIEN MILILITROS DE SOLUCIÓN

Perclorato	*Solubilidad* g % ml
$LiClO_4$	63,4
$NaClO_4$	8,4
$KClO_4$	0,0013

El método de extracción con acetato de etilo también puede emplearse para la determinación de potasio en presencia de cloruros o nitratos de metales alcalinotérreos y de magnesio, cuyos percloratos son muy solubles en acetato de etilo anhidro. No deben haber sales de amonio ni sulfatos. Las sales de amonio se eliminan por evaporación a sequedad; en cápsula de porcelana, y entonces, calentando cuidadosamente hasta que todas las sales de amonio se volatilicen o se descompongan, se deja enfriar

la cápsula; se lavan las paredes con una cantidad pequeña de agua, se evapora a sequedad y se calcina al rojo sombra; el residuo se disuelve en una cantidad pequeña de agua y se pasa cuantitativamente a un pequeño vaso de precipitados Pyrex. Se eliminan los sulfatos, acidificando con una cantidad pequeña de ácido clorhídrico y agregando una solución caliente y diluída de cloruro de bario, gota a gota, hasta que no se forme más precipitado; se filtra el precipitado después de 15 - 20 minutos y se lava con agua caliente.

El acetato de etilo anhidro puro, se lo puede adquirir en el comercio. El producto p. a. se lo deshidrata, agitándolo con una cantidad pequeña de sulfato de calcio anhidro, y filtrándolo.

C. Como sulfato de potasio, K_2SO_4. — Los detalles experimentalmente son similares a los dados en la secc. *IV, 47 A.* El método se aplica a sales de potasio de ácido volátil. No debe haber ningún otro catión. La temperatura de calcinación no debe exceder de 800°C, pues a temperaturas más altas hay peligro de pérdidas por volatilización. La adición de una cantidad pequeña de carbonato de amonio permite efectuar la transformación a temperaturas más bajas, debido a que el pirosulfato de potasio formado, $K_2S_2O_7$, se transforma en sulfato de potasio, más fácilmente (véase Secc. *IV, 47 A*).

D. Como cobaltinitrito dipotásico sódico, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. H_2O. — Agregando solución de cobaltinitrito de sodio, a soluciones de sales de potasio, en las condiciones experimentales que se dan a continuación, precipita cuantitativamente cobaltinitrito dipotásico sódico. En este método, a diferencia del procedimiento del perclorato, no interfiere el sulfato.

Antes, la precipitación se efectuaba en solución de ácido acético, con un reactivo preparado mezclando una solución de nitrato o acetato de cobalto en ácido acético diluído con una solución de nitrato de sodio en agua. Se ha comprobado que la composición del precipitado con este reactivo precipitante, según sean las condiciones experimentales, puede diferir ligeramente de la fórmula dada al principio. Pero, si la precipitación se efectúa en una solución de ácido nítrico, con una solución de cobaltinitrito trisódico, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, el precipitado invariablemente tiene la composición $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. H_2O, para una cantidad de hasta 10 mg de potasio. El precipitado se puede pesar como tal, después de secarlo a 100 - 110°C durante 2 horas, o bien, se lo puede transformar en perclorato de potasio.

También se puede valorar el precipitado *volumétricamente.* El precipitado se trata con un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de permanganato de potasio, en medio alca-

lino y, después, se acidifica y se titula el exceso de permanganato con solución valorada de oxalato de sodio *.

$$5\,K_2Na[Co(NO_2)_6] + 11\,KMnO_4 + 14\,H_2SO_4 = 21\,KNO_3 + 5\,CoSO_4 + 5\,NaNO_3 + 2\,Mn(NO_3)_2 + 9\,Mn\,SO_4 + 14H_2O$$

La titulación también puede efectuarse empleando una solución valorada de sulfato cérico.

E. Como peryodato de potasio, KIO_4. — El potasio se puede precipitar, cuantitativamente, como peryodato, con ácido peryódico, en solución concentrada de nitrato, y después, agregando un volumen grande de una mezcla de volúmenes iguales de alcohol etílico anhidro, libre de aldehida, y de acetato de etilo anhidro; la solución debe mantenerse a 0°C y agitarse mecánicamente, durante 30 minutos.

El precipitado de peryodato de potasio se pesa, después de secado a 105°C, durante 10 minutos, o bien, se lo disuelve en una solución de *p*H regulado con ácido bórico - bórax; se agrega yoduro de potasio y se titula el yodo liberado con solución valorada de arsenito de sodio, o de tiosulfato de sodio **:

$$IO_4^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons IO_3^- + I_2 + H_2O$$

La determinación debe efectuarse a 0°C, para tener más seguridad en los resultados; a temperatura ambiente se obtienen resultados hasta 0,6 mg más bajo, cuando hay demasiado sodio.

El *método volumétrico*, permite determinar potasio en presencia de cantidades moderadas de litio, sodio, magnesio, calcio, aluminio, cinc, níquel y cobalto; interfieren amonio, hierro, manganeso y cromo. El método gravimétrico puede efectuarse en presencia de litio, sodio, calcio (en ausencia de sulfato) y magnesio; pero, en ningún caso debe haber sulfato. Tanto en los métodos gravimétrico y volumétrico, la solución no debe contener cloruros. El procedimiento puede aplicarse a la determinación de potasio en la mezcla de cloruros, obtenida con la técnica de J. Lawrence Smith (secc. *IV, 99 F*), transformándolos en nitratos, por repetidas evaporaciones con ácido nítrico.

A. Determinación de potasio como cloroplatinato. — Técnica. Se pesa al 0,1 mg, aproximadamente 0,25 g de una mezcla de

---

*

$5 \times \quad Co(NO_2)_6^{---} + 6\,H_2O \rightleftharpoons Co^{++} + 6\,NO_3^- + 12\,H^+ + 11\,\varepsilon$

$11 \times \quad Mn\,O_4^- + 8\,H^{++} + 5\,\varepsilon \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$

$5\,Co(NO_2)_6^{---} + 30\,H_2O + 11\,MnO_4^- + 88\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Co^{++} + 30\,NO_3^- + 60\,H^+ + 11\,Mn^{++} + 44\,H_2O$

$5\,Co(NO_2)_6^{---} + 11\,MnO_4^- + 28\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Co^{++} + 30\,NO_3^- + 11\,Mn^{++} + 14\,H_2O$

(N. del T.)

** $IO_4 + 2\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$

$2 \times \quad I^- \rightleftharpoons I^\circ + \varepsilon$

$IO_4^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons IO_3^- + I_2 + H_2O$

cloruros de sodio y de potasio (1) ; se pasa a una cápsula pequeña de porcelana y se disuelve en 5 - 10 ml de agua. Se agrega suficiente solución de ácido cloroplatínico (2), como para que haya una cantidad equivalente al sodio y potasio presentes. Se puede calcular fácilmente esta cantidad, suponiendo que la mezcla fuera solamente cloruro de sodio (1,7 ml de la solución del reactivo es equivalente a 0,1 de cloruro de sodio). La dilución de la solución resultante debe ser tal que, cuando se caliente a bañomaría, quede perfectamente límpida; esta precaución es para evitar la oclusión de solución madre en cualquier masa de cristales que puedan haberse formado rápidamente. Se evapora a bañomaría casi a sequedad, es decir, hasta que la solución tome consistencia de jarabe y se solidifique por enfriamiento. Una evaporación total, hasta sequedad, deshidrata la sal de sodio y la sal anhidra es menos soluble en alcohol. Se agrega a la cápsula 10 - 15 ml de alcohol etílico al 80 por ciento en volumen (3), y se tritura mediante una varilla de vidrio, con un extremo achatado, la masa de cristales, hasta obtener un polvo fino. Se decanta la solución sobrenadante; se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado (4). Se repite el tratamiento con porciones de 2 ml de alcohol al 80 por ciento, triturando y poniendo en suspensión el precipitado, cada vez, hasta que el alcohol pase incoloro por el filtro y quede un residuo de color amarillo oro; un residuo de color rojo anaranjado, aun contiene sal de sodio. Se pasa el precipitado de cloroplatinato de potasio al crisol filtrante, mediante una cantidad pequeña de alcohol al 80 por ciento y se deja escurrir la mayor parte del alcohol. Se seca a 135°C, hasta constancia peso; debe cubrirse el crisol para evitar pérdidas por decrepitación. Se pesa $K_2[PtCl_6]$.

Notas. 1. Para la práctica de este método se puede emplear, ya sea cloruro de potasio p.a. o una mezcla de partes iguales de los cloruros de sodio y de potasio.

2. *Se prepara la solución de ácido cloroplatínico,* disolviendo 1 g de ácido cloroplatínico en 10 ml de agua.

3. Se prepara mezclando 5 volúmenes de alcohol de 95 por ciento con 1 volumen de agua.

4. Se conservan los lavados para recuperar platino.

Pesando platino metálico. — Como comprobación del resultado obtenido por el método anterior, y en verdad, para obtener un resultado más exacto, pues el precipitado no siempre posee la composición teórica, se puede reducir el cloroplatinato a platino. Se disuelve el precipitado en el filtro, con agua caliente, y se pasa el filtrado y los lavados cuantitativamente a un vaso pequeño. Se agregan 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y aproxi-

madamente 0,5 g de cinta de magnesio, previamente lavada con agua. Se agita la solución y se mantiene la cinta de magnesio en el fondo del vaso, mediante una varilla de vidrio con el extremo achatado. Cuando se ha disuelto casi todo el magnesio, se agrega unos ml de ácido clorhídrico diluído y se deja que el platino sedimente. Si la reducción es cuantitativa, la solución es límpida e incolora. Para tener la seguridad de que la reducción del platino ha sido cuantitativa, se agrega un poco más de magnesio y se observa si la solución se obscurece. Sé agrega ácido clorhídrico diluído, se calienta a ebullición, para disolver sales básicas que pudiera haber, se filtra el platino por papel de filtro pequeño, se lava con agua caliente hasta eliminar los cloruros y se calcina en un crisol tarado, de porcelana, o preferentemente de platino, hasta constancia de peso. Se pesa el platino * y se calcula el tanto por ciento de potasio en la muestra analizada, teniendo presente que a un átomo gramo de platino le corresponden dos átomos gramo de potasio, Pt = 2 K, por lo que el factor gravimétrico para pasar de platino a potasio es: $2 \times 39{,}096/195{,}23 = 0{,}4005$.

B. Determinación de potasio como perclorato. — Técnica. Se pesa al 0,1 mg, alrededor de 0,3 g de la mezcla de cloruros (1), en un pequeño vaso de precipitados, y se trata por lo menos, con dos o tres veces la cantidad equivalente de ácido perclórico p. a., al 60 - 70 por ciento (es decir 6 - 8 ml), y se calienta hasta desprendimiento de vapores densos de ácido perclórico. Se evapora hasta casi sequedad, sobre plancha, a temperatura que no exceda de 350°C (el residuo debe quedar con muy poco líquido). Se deja enfriar, se lavan las paredes del vaso con 3 - 5 ml de agua y de nuevo, se evapora casi a sequedad, sobre plancha. Se enfría el residuo, sumergiendo el vaso en agua fría; se agrega 20 - 30 ml de acetato de etilo puro, anhidro, y se agita hasta que el perclorato de sodio se haya disuelto, y quede sin disolver el perclorato de potasio. Se enfría en agua fría y se filtra por papel de filtro de porosidad fina, se pasa la mayor parte del precipitado, con un chorro de acetato de etilo anhidro, mediante una piseta pequeña. Se lava tres o cuatro veces con porciones de 2 ml de acetato de etilo y se desechan los lavados. Se disuelve con agua caliente el perclorato de potasio que queda en el vaso, se pasa la solución al filtro y se recoge el filtrado en un vaso Pyrex de 150 - 250 ml. Se lava con agua caliente hasta que todo el precipitado se haya disuelto (2) y después, diez veces más, por lo menos, con volúmenes pequeños de agua. Se agrega, al filtrado y lavados reunidos, 1 gota de ácido perclórico al 20 por ciento y se evapora lentamente a sequedad. Se enfría, y se

---

* El platino se conserva para preparar ácido cloroplatínico. *(N. del T.)*

agrega 15 ml de acetato de etilo anhidro; se calienta hasta 30 - 40°C y se agita, para extraer el resto de perclorato soluble. Se enfría, se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* (de preferencia, de Vitreosil) o de porcelana porosa, tarado, y se lava con cinco o seis porciones de 1 ml de acetato de etilo anhidro. Se seca a 110°C, durante 30 minutos, y después, se calienta el crisol *cubierto*, en una mufla o estufa eléctrica, a 130°C (3), durante 20 minutos. Se enfría y se pesa. Se vuelve a calentar el crisol hasta constancia de peso. Se pesa $KClO_4$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede usarse alrededor de 0,3 g, pesado al 0,1 mg, de una mezcla de partes iguales de cloruro de potasio p. a. seco y cloruro de sodio p. a. seco.

2. El perclorato de potasio, debido a su estructura cristalina, ocluye solución madre, y por esto está contaminado con agua, ácido perclórico, perclorato de sodio y algún otro perclorato presente. Por esto, el residuo de la extracción con acetato de etilo se disuelve agua, y de nuevo se evapora a sequedad. No es necesario agregar más ácido, y así, solamente se ocluye agua, durante la segunda evaporación a sequedad. Esta agua ocluída, que llega hasta 0,3 por ciento del peso de la sal, después de secada a 150°C, sólo se la elimina calentando a 300 - 350°C, temperatura suficientemente alta como para que la presión de vapor de agua haga romper los cristales.

3. Generalmente los cristales se rompen, durante el calentamiento, a 310°C, quedando un polvo fino.

B. Nota sobre la determinación de potasio y de sodio. — Si la muestra se compone de sales de sodio y de potasio de ácidos volátiles, se la puede transformar en cloruros, por evaporaciones repetidas con ácido clorhídrico, en un crisol de Main - Smith (Secc. *IV, 47 A*). Así se tiene la suma de ambos cloruros. El potasio se determina como perclorato, como se describió antes, y se calcula la cantidad equivalente de cloruro de potasio. El cloruro de sodio se obtiene por diferencia.

D. Determinación de potasio como cobaltinitrito dipotásico sódico. Técnica A. (Potasio en sulfato de potasio). — Se pesa, al 0,1 mg, 0,1 g de sulfato de potasio p. a. y se disuelve en 10 - 15 ml de agua; se agregan 2 gotas de ácido acético glacial y un exceso, 15 - 20 ml, de solución de cobaltinitrito de sodio (1). Se evapora a sequedad, a bañomaría. Se lava el residuo, por decantación, con ácido acético al 5 por ciento, filtrando por crisol filtrante de vidrio *sinterizado*, o de porcelana porosa, tarado, y finalmente, se lava con agua fría, hasta eliminación del ácido. Se seca a 100°C hasta constancia de peso. Se pesa

$K_2Na[Co(NO_2)_6] . H_2O$. Se calcula el tanto por ciento de potasio en la muestra analizada de sulfato de potasio.

Nota. 1. Para preparar la solución de cobaltinitrito de sodio se disuelve 22 g de nitrito de sodio en 50 ml de agua, y se le agrega una solución que contenga 13 g de acetato de cobalto tetrahidrato (o 13 g del nitrato no delicuescente), disuelto en 10 ml de ácido acético glacial, diluído a 50 ml con agua. Cuando ha terminado la reacción, se calienta suavemente la mezcla; se eliminan los vapores nitrosos haciendo vacío mediante trompa de agua, o bien, pasando, por la solución, una corriente rápida de aire filtrado. Después de 24 horas se filtra la cantidad pequeña de precipitado amarillo que se hubiere formado, debido a la presencia de potasio como impureza. La solución se conserva en un lugar oscuro.

Técnica B. — El reactivo mencionado se reemplaza con ventaja por una solución recién preparada de cobaltinitrito de sodio, $Na_3[Co(NO_2)_6]$. El precipitado de $K_2Na[Co(NO_2)_6] . H_2O$ obtenido en solución de ácido nítrico sedimenta con facilidad, está bien cristalizado y es de composición constante; la determinación puede terminarse ya sea gravimétricamente o bien volumétricamente, titulando con permanganato, en medio ácido.

Se pesa, al 0,1 mg, 0,03 - 0,04 g de sulfato de potasio p.a. y se disuelve en 10 ml de agua. Se agrega 1 ml de ácido nítrico aproximadamente *N* y una solución de 1 g de cobaltinitrito de sodio p.a., en 5 ml de agua; se agita y se deja en reposo durante 2 horas. Se filtra por crisol filtrante de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, y se pasa, el precipitado, cuantitativamente, mediante ácido nítrico aproximadamente 0,01 *N*. Se lava diez veces con porciones de 2 ml de ácido nítrico 0,01 *N* y cinco veces con porciones de 2 ml de alcohol etílico al 95 por ciento. Se succiona el precipitado hasta que esté seco, con la trompa de agua; se termina de secar a 110° C, durante 1 hora; se enfría en un desecador y se pesa $K_2Na[Co(NO_2)_6] . H_2O$.

Para la *determinación volumétrica*, se sigue el procedimiento gravimétrico hasta la etapa del lavado con ácido nítrico. Se pasa el precipitado a un vaso de precipitado de 250 ml; se coloca el crisol en el vaso y se diluye a 100 ml con agua. Se agrega 20 ml de solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0,5 *N* y se hace hervir durante 3 minutos. Se toma un volumen conocido, en ligero exceso, de solución valorada de permanganato de potasio 0,05 *N* y se lo vierte en otro vaso de precipitados; se diluye a 50 ml con agua y se agrega 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se vierte la solución caliente de cobaltinitrito de potasio en la solución fría de permanganato de potasio; se pasa también el crisol, y se lava el vaso con una cantidad pequeña de

agua. Se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución valorada de oxalato de sodio 0,05 *N* y se termina la titulación con la solución valorada de permanganato de potasio. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$5\,K_2Na[Co(NO_2)_6] + 11\,KMnO_4 + 14\,H_2SO_4 = 5\,CoSO_4 + $$
$$+ 9\,MnSO_4 + 2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,NaNO_3 + 21\,KNO_3 + 14\,H_2O$$

de donde:

ml de $KMnO_4$ × *normalidad* de $KMnO_4$ × 7,1084 = mg de K

E. Determinación de potasio como peryodato. — *Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, aproximadamente 0,1 g de la muestra (1); se disuelve en unos 5 ml de agua; se agrega una solución de 1 g de ácido peryódico (2) en 3 ml de agua, se agita y se deja en reposo 3 - 4 minutos, para que precipite el peryodato de potasio. Se agrega 90 ml de la mezcla de alcohol etílico - acetato de tilo (3) y se agita mecánicamente la solución, durante 30 minutos, en un baño de hielo, triturado finamente. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de vidrio sinterizado o de porcelana porosa, tarado; se lava con una cantidad pequeña de acetato de etilo anhidro, enfriado a 0°C, y se seca a 105°C, durante 10 minutos. Se pesa KIO_4.

Si la determinación ha de efectuarse *volumétricamente*, se coloca el crisol conjuntamente con el precipitado en un vaso de precipitados de 250 ml y se agrega una solución reguladora que contenga 5 g de ácido bórico p.a., y 5 g de bórax p.a., en 125 ml de agua (*p*H aproximadamente 7,5); el peryodato de potasio se disuelve fácilmente; se agrega 3 g de yoduro de potasio p.a. y se titula el yodo liberado con solución de arsenito de sodio 0,1 *N*.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse 0,1 g, pesado al 0,1 mg, de nitrato de potasio p. a. secado previamente a 105 - 110°C, durante varias horas. Si se emplea cloruro de potasio p. a., se agrega 10 ml de ácido nítrico concentrado y se evapora a sequedad, pues el cloruro reduce el ácido peryódico.

2. Se puede adquirir ácido peryódico, entre otras firmas, de la British Drug Houses Ltd. Poole, Dorset o de G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, o bien se prepara como se describe en *Inorganic Syntheses*, Volume I, p. 172 (McGraw-Hill, 1939).

3. Se prepara mezclando volúmenes iguales de alcohol etílico, libre de aldehida, con acetato de etilo anhidro. Se obtiene alcohol etílico libre de aldehida, calentando, a reflujo, durante 2- horas 1 l de alcohol etílico al 95 por ciento con 2,5 g de nitrato de plata y 0,5 g de hidróxido de sodio, y destilando después.

4. Se puede preparar la solución de arsenito de sodio 0,1 *N*, disolviendo 4,945 g de óxido arsenioso p. a., en una solución caliente (80°C) de 10 g de bicarbonato de sodio en 50 ml de agua. La solución se satura con dióxido de carbono y se diluye a 1 litro *. La solución de arsenito se valora titulándola con peryodato de potasio o de sodio.

LITIO

IV, 49.

Consideraciones generales. — Si el litio se encuentra como sal de un ácido volátil, se lo puede determinar como *sulfato de litio*, Li_2SO_4, por evaporaciones repetidas de ácido sulfúrico (secc. *IV, 47, A*). No deben haber otros cationes. El sulfato ácido que se forma durante el tratamiento con ácido sulfúrico se transforma fácilmente por calcinación en sulfato neutro, de modo que en este caso, se puede prescindir del agregado de carbonato de amonio. En una mezcla de cloruros de litio, sodio y potasio, el litio puede determinarse en las formas siguientes:

a) Por el método del alcohol *n*-butilico-acetato de etilo (Secc. *IV, 48 B*).

b) Por extracción del cloruro de litio con alcohol *isoamílico* anhidro, dioxano (dióxido de dietileno) o acetona anhidra; los cloruros de sodio y de potasio son escasamente solubles en estos solventes. Los mejores resultados se obtienen con 2 - etilhexanol; aunque, también, se puede emplear alcohol *n*-hexílico. Las solubilidades de los cloruros de litio, sodio y potasio, en los alcoholes anhidros: isoamílico, hexílico y en 2-etilhexanol (alcohol isooctílico), expresadas en gramos disueltas por 100 ml del solvente anhidro, a 25° C, son:

	Alcohol isoamílico	*Alcohol n - hexílico*	*2 - etilhexanol*
LiCl g % ml	7,3	5,8	3
NaCl ,,	0,0016	0,0008	0,0001
K Cl ,,	0,0006	0,00004	$< 0,00001$

* Como el óxido arsenioso se disuelve más fácilmente en solución de hidróxido de sodio, que en la de bicarbonato de sodio, la solución valorada de arsenito de sodio 0,1 *N* puede prepararse disolviendo 4,945 g de óxido arsenioso en una solución de 6 - 8 g de hidróxido de sodio en 20 - 30 ml de agua destilada, y después agregando unos 200 ml más de agua destilada; el exceso de hidróxido de sodio, se neutraliza a la fenolftaleína, con ácido sulfúrico o fosfórico (1 + 1). Se agregan unos 25 g de bicarbonato de sodio p. a. (o bien 100 ml de una solución saturada de bicarbonato de sodio) y unos 600 ml de agua destilada, y se agita hasta disolución. Si la solución tuviera reacción alcalina, a la fenolftaleína, se la neutraliza con unas gotas de ácido sulfúrico diluído (1 + 1). Se lleva a 1 litro en matraz aforado y se homogeneiza.

Se puede facilitar la disolución del bicarbonato de sodio calentando suavemente, pero sin pasar los 60° C. para no descomponer el bicarbonato, lo que se reconoce porque la solución pasa de nuevo a tener reacción alcalina a la fenolftaleína. *(N. del T.)*

Se describen a continuación, técnicas en las que se emplean dioxano y 2 - etilhexanol.

Método del dioxano. Determinación de litio en presencia de sodio y potasio. — *Técnica A*. Se calienta la mezcla sólida de los cloruros alcalinos a 120° C, en un crisol filtrante de vidrio sinterizado, durante 2 horas, y se pesa, después de enfriado, en un desecador. Para extraer el cloruro de litio con dioxano, se suspende el crisol, mediante alambres de platino, a 1 cm por arriba del nivel de 20 - 30 ml de dioxano puro, seco, contenido en un recipiente de boca ancha, de 250 ml, que tiene conectado un refrigerante a reflujo, que lleva en el extremo libre un tubo con cloruro de calcio. Se calienta a reflujo durante 4 horas por lo menos; se retira el crisol, se calienta el crisol a 120° C durante 1 hora; se enfría y se pesa. Se repite la operación hasta constancia de peso. La pérdida de peso corresponde al cloruro de litio.

Método del 2 - etilhexanol. — *Técnica B*. Se trata una solución concentrada de 0,3 - 0,4 g, o menos, de la mezcla de cloruros, con un volumen apropiado de 2 - etilhexanol; se agrega una lámina pequeña de platino o unos fragmentos pequeños de porcelana porosa, para evitar los restallidos, y se destila hasta que haya pasado el agua, y el punto de ebullición se estabilice (175 - 180°) durante cierto tiempo. Los cloruros de sodio y de potasio quedan precipitados y el cloruro de litio, que se ha deshidratado durante la destilación permanece disuelto. Se deja enfriar; se filtra por crisol filtrante, tarado y se lava a fondo con volúmenes pequeños de alcohol anhidro. Se seca el crisol, a 200 - 210° C, para eliminar el solvente y se pesa. La pérdida de peso corresponde al cloruro de litio.

Si el peso del cloruro de litio es mayor que 20 mg, es necesaria una segunda extracción para eliminar la cantidad pequeña, de hidróxido de litio (formada por hidrólisis, a la temperatura de ebullición del 2 - etilhexanol) que se encuentra en el residuo sólido y que se disuelve en una cantidad pequeña de agua, que contenga unas gotas de ácido clorhídrico.

AMONIO

IV, 50.

Consideraciones generales. — Para la determinación gravimétrica, el amonio debe estar como cloruro y no debe haber ningún otro cation. Se agregan, una cantidad pequeña de ácido clorhídrico y un exceso de solución de ácido cloroplatínico (secc.

IV, 48 A). La mezcla se evapora hasta casi sequedad, a bañomaría; el residuo se tritura en alcohol absoluto, para eliminar el exceso de ácido cloroplatínico y se filtra por crisol filtrante de Gooch, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado. Se seca a 130°C y se pesa *cloroplatinato de amonio*, $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Para los detalles experimentales véase secc. *IV, 48 A*.

Si con el cloruro de amonio hay otras sales, es preferible emplear un método volumétrico (véase en capítulo III).

TUNGSTENO

IV,51

Consideraciones generales. — El tungsteno, como tungstato, se determina gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como trióxido de tungsteno, WO_3, *después de precipitarlo con benzidina.* — La benzidina, con soluciones de tungstatos, forma un tungstato blanco, escasamente soluble. El precipitado se filtra con dificultad y puede peptizarse durante el lavado. Si hay en la solución una cantidad pequeña de ácido sulfúrico también se forma sulfato de benzidina, poco soluble y cristalino, que facilita la filtración. Calcinando la mezcla de tungstato y sulfato de benzidina, queda como residuo óxido túngstico.

B. Como trióxido de tungsteno, WO_3, *después de precipitarlo con tanino y antipirina.* — Los tungstatos no precipitan cuantitativamente con tanino, pero si se agrega antipirina, a la solución, fría, después de precipitar con un exceso a tanino, la precipitación es cuantitativa. Mediante este método se puede separar tungsteno, como tungstato, de aluminio y también de hierro cromo, manganeso, cinc, cobalto, níquel, si se efectúa una reprecipitación.

B. Como trióxido de tungsteno, WO_3, *por el método de la cinconina.* — Para la determinación de tungsteno por este método véase secc. *IV, 96, J*.

C. Como oxinato de tungstilo, $WO_2(C_9H_6ON)_2$. — Este método sólo puede aplicarse cuando no hay otros iones precipitables con oxina, en solución acética.

D. Como tungstato de bario, $BaWO_4$. — El tungsteno, como tungstato, se precipita con solución de cloruro de bario, en solución diluída, neutra (*p*H aproximadamente 7,7), como tungstato de bario. La solución debe ser diluída, pues con soluciones concentradas se obtienen resultados altos, debido a la copreci-

pitación de cloruro de bario. En soluciones extremadamente diluídas y a temperatura baja se forma lentamente un precipitado fino que tiende a pasar por el filtro y se adhiere a las paredes del vaso. La solubilidad del tungstato de bario es de 4 mg/l, a 22° C, y 0,02 mg/l en presencia de una concentración de ion bario de 2×10^{-3}; la solubilidad aumenta considerablemente al disminuir el *p*H.

A. Determinación de tungsteno como trióxido, por el método de la benzidina. — *Técnica.* — La solución de tungstato (200 ml) debe contener alrededor de 0,3 g de trióxido de tungsteno, WO_3 y ser casi neutra (1). Se agrega 10 ml de ácido sulfúrico 0,1 *N* y se hace hervir la solución. Se agrega, de inmediato, 30 ml de solución de benzidina (2) y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se filtra por crisol filtrante, de Gooch de sílice, o de porcelana porosa, tarado, y se lava con una solución que se prepara diluyendo 10 ml de la solución reactivo, a 300 ml. Se seca el precipitado y se calcina. Se pesa WO_3.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación, puede emplearse una solución preparada con tungstato de sodio p. a.

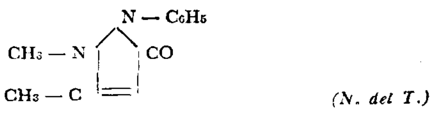
2. La solución del reactivo precipitante se prepara disolviendo 2 g de benzidina p. a. en 100 ml de ácido clorhídrico al 1 por ciento.

B. Determinación de tungsteno como trióxido por el método del tanino - antipirina. — *Técnica* — La solución de tungstato (200 - 250 ml) no debe contener más de 0,15 g de trióxido de tungsteno, WO_3, y debe ser ligeramente amoniacal. Se agregan 6 - 7 ml de ácido sulfúrico concentrado y 7 - 8 g de sulfato de amonio y se calienta a ebullición. Se agrega 6 ml de solución de tanino al 10 por ciento; se mantiene la solución a bañomaría durante unos minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se separa un precipitado coposo, de color pardo obscuro. Cuando la solución está fría, se agrega, mientras se agita, 10 ml de solución de antipirina (fenazona)* al 10 por ciento. Se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, de sílice o de porcelana porosa, tarado (1); se lava con la solución especial de lavado (2) y se calcina hasta constancia de peso. Se pesa WO_3.

Notas. 1. El precipitado debe ser incoloro; si es amarillo, se debe a que la cantidad agregada de antipirina es insuficiente.

---

* La antipirina (analgesina, fenazona) es la 1-5 dimetil-2-fenil-3-pirazolona,



(*N. del T.*)

2. La solución especial de lavado contiene 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, 10 g de sulfato de amonio y 0,4 g de antipirina, en 200 ml de solución acuosa.

C. Determinación de tungsteno con oxina. — Técnica. — La solución de tungstato (200 ml) debe contener alrededor de 0,05 g de tungsteno; ser ligeramente alcalina o neutra; si fuera ácida, se logra una precipitación cuantitativa con acetato de amonio. Se calienta a ebullición, se agrega lentamente, mientras se agita, una solución alcohólica de oxina al 4 por ciento, hasta que haya un ligero exceso y se acidifica con ácido acético diluído. Se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se lava con agua caliente y se seca a 120°C. hasta constancia de peso. Se pesa $WO_2(C_9H_6ON)_2$.

D. Determinación de tungsteno como tungstato de bario. — Técnica. La solución de tungstato (250 ml) debe contener alrededor de 0,15 g de tungsteno (1) y ser casi neutra (*p*H 7 - 8). Se ajusta el *p*H de la solución, si fuera necesario, agregando ácido diluído o solución diluída de hidróxido de sodio. Se calienta hasta ebullición y se agrega gota a gota, mientras se agita, una solución de cloruro de bario cristalizado, $BaCl_2 . 2 H_2O$. Se deja la suspensión en reposo hasta que adquiera la temperatura ambiente; se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa, tarado, se lava con agua fría, hasta eliminación de cloruro; se cal-

Nota. 1 Para la práctica de esta determinación se puede em-

cina a unos 750°C (dentro de un crisol de níquel, fig. II, 31,4) o en hornillo eléctrico hasta constancia de peso. Se pesa $BaWO_4$.

plear una solución preparada con unos 0,25 g de tungstato de sodio p. a., $Na_2WO_4 . 2 H_2O$.

CLORURO

IV, 52

Consideraciones generales. — Este anión se determina como cloruro de plata, AgCl; los detalles ya se dieron en la secc. *IV, 5.* La solución no debe contener aniones que den sales de plata escasamente solubles en ácido nítrico diluído, como por ejemplo, bromuro, yoduro, tiocianato, sulfuro, tiosulfato, ferrocianuro y ferricianuro. Los cationes de los metales pesados interfieren y deben eliminarse por precipitación.

Si el cloruro es insoluble, se lo hierve con un gran exceso de solución saturada de carbonato de sodio, o mejor aún, se lo disgrega fundiéndolo con carbonato de sodio y se extrae el pro-

ducto de la fusión con agua. En ambos casos el cloruro se encuentra en solución y se lo determina en la forma corriente, después de acidificar con ácido nítrico.

BROMURO

IV, 53

Consideraciones generales. — Este anión se determina como *bromuro de plata*, AgBr, con solución de nitrato de plata, en presencia de ácido nítrico diluído. El bromuro de plata es menos soluble en agua que el cloruro. La solubilidad del bromuro es de 0,11 mg/l a 21°C, y la del cloruro 1,54 mg/l; la técnica para la determinación del bromuro es prácticamente igual a la del cloruro. La protección de la luz es más importante en el caso del bromuro que en el del cloruro, debido a su mayor sensibilidad a la luz.

YODURO

IV, 54

Consideraciones generales. — Este anión se lo determina como *yoduro de plata*, AgI· El yoduro de plata es el menos soluble de los halogenuros de plata; la solubilidad es 0,0035 mg/l, a 21°C. La coprecipitación y otros errores similares, tienen mayor importancia para el yoduro que para los otros halogenuros; por esto, la precipitación se efectúa agregando lentamente mientras se agita, una solución muy diluída de nitrato de plata, por ejemplo aproximadamente 0,05 *N*, a una solución diluída amoniacal, de yoduro hasta que no se forme más precipitado y después ácido nítrico hasta que haya una concentración del 1 por ciento. El precipitado se filtra en la forma corriente, se lava con ácido nítrico al 1 por ciento y finalmente con una *cantidad pequeña* de agua, hasta eliminación de ácido nítrico. El yoduro de plata puede peptizarse con exceso de agua. Otros detalles de la determinación se dan en la secc. *IV, 5*.

El yoduro también puede determinarse gravimétricamente, por precipitación, como *yoduro paladioso*, PdI_2. No deben haber sustancias que, como el alcohol, reducen el paladio a paladio metálico; los bromuros y cloruros, como no precipitan, no interfieren. El precipitado es insoluble en agua y en ácido clorhídrico (1 + 99). El cloruro paladioso es caro, lo que motiva que este método se emplee poco, excepto cuando haya que separar yoduro de otros halogenuros.

Determinación de yoduro como yoduro paladioso. — *Técnica* La solución debe contener 1 por ciento, en volumen, de ácido clorhídrico y no más de 0,1 g de yoduro. Se calienta a 70°C y se agrega, gota a gota, mientras se agita, solución de cloruro paladioso, hasta que no se forme más precipitado. Se deja la solución en reposo durante 24 - 48 horas, a 23 - 30°C; el precipitado pardo de yoduro paladioso se filtra por crisol filtrante de Gooch de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado, y se lava cuatro veces con agua caliente. Se seca a 100°C durante 1 hora y se pesa PdI_2.

TIOCIANATO

IV, 55

Consideraciones generales. — Este anión se determina gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como tiocianato de plata, AgSCN. — Este método se emplea solamente si no hay halogenuros ni cianuros. La solución diluída de tiocianato alcalino se acidifica con ácido nítrico diluído y se agrega, en frío, en ligero exceso nitrato de plata. Después de agitar bien, se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava con agua y después, con una cantidad pequeña de alcohol; se seca a 130°C hasta constancia de peso. Se pesa Ag SCN.

B. Como tiocianato cuproso, CuSCN. — La solución (100 ml) debe ser neutra o ligeramente ácida (de ácidos clorhídrico o sulfúrico) y no contener más de 0,1 g de ion tiocianato SCN^-. La solución se satura, en frío, con dióxido de azufre (o se agrega 50 ml de solución saturada de ácido sulfuroso) y después, se agrega, gota a gota, mientras se agita, unos 60 ml de solución de sulfato de cobre 0,1 *N*. Se satura de nuevo, con dióxido de azufre (o se agrega solución saturada de ácido sulfuroso) ; se deja en reposo durante unas horas y se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se lava varias veces con solución diluída de ácido sulfuroso, hasta eliminación de cobre (se investiga con ferrocianuro de potasio) y finalmente, una vez, con alcohol.

El precipitado se seca a 110 - 120°C hasta constancia de peso. Se pesa Cu SCN.

C. Como sulfato de bario, $BaSO_4$. — El tiocianato se oxida, con agua, de bromo, a sulfato y se precipita sulfato de bario. No debe haber en la solución ningún otro compuesto de azufre. La

solución de tiocianato alcalino se trata con un exceso de agua de bromo; se calienta durante 1 hora a bañomaría, se acidifica con ácido clorhídrico y se precipita sulfato, con solución de cloruro de bario. Se pasa $BaSO_4$ (secc. *IV, 6*).

CIANURO

IV, 56

Consideraciones generales. — Este anión se determina como cianuro de plata, AgCN; los detalles experimentales son similares a los dados para cloruro, excepto que no debe calentarse, para evitar pérdidas de ácido cianhídrico por volatilización. A la solución fría de cianuro alcalino, se le agrega un exceso de solución de nitrato de plata, acidulada con ácido nítrico, para precipitar cianuro de plata; se deja sedimentar, se filtra por crisol filtrante, tarado; se seca a 110°C y se pesa AgCN.

FLUORURO

IV, 57

Consideraciones generales. — Este anión se determina gravimétricamente en las formas siguientes:

A. Como clorofluoruro de plomo, PbClF. — Los detalles de la técnica de precipitación del clorofluoruro de plomo se dan en la secc. *III, 39.* El precipitado se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado; se seca a 130 - 140°C y se pesa PbClF.

B. Como fluoruro de calcio, CaF_2. — Los fluoruros pueden determinarse como fluoruro de calcio, por precipitación con solución de cloruro de calcio, en ausencia de fosfatos, silicatos y otros aniones, que den sales de calcio escasamente solubles. El precipitado que se forma en solución ácida o neutra es gelatinoso y difícil de filtrar; por tal motivo, se agrega una cantidad pequeña de solución de carbonato de sodio, antes de efectuar la precipitación; *el precipitado de fluoruro de calcio, con el de carbonato de calcio,* se filtra más fácilmente. El carbonato de calcio se elimina, después, disolviéndolo con ácido acético diluído. Una técnica más simple consiste en efectuar la precipitación en solución amoniacal; el fluoruro de calcio resultante es mucho más denso y comparativamente, se filtra y se lava fácilmente.

C. Como fluoruro de trifenilestaño, $(C_6H_5)_3SnF$ — El cloruro de trifenilestaño precipita cuantitativamente los fluoruros como fluoruro de trifenilestaño. El precipitado es cristalino y bastante estable, se filtra y se lava con facilidad. Debido a que el reactivo es escasamente soluble en agua, la precipitación se efectúa en solución alcohólica, al 60 - 70 por ciento, y se lava con solución alcohólica del reactivo, saturada de fluoruro de trifenilestaño.

El factor gravimétrico para pasar de fluoruro de trifenilestaño a flúor es muy pequeño (0,05149), lo que es una ventaja del método para la determinación de cantidades pequeñas de fluoruros. La cantidad de floruro debe ser como máximo de 0,04 g de F^-. La solución debe tener un *p*H de 5 - 7; si es ácida, se pierde algo de flúor al calentar a ebullición y si es alcalina precipita hidróxido de trifenilestaño conjuntamente con el fluoruro. Es conveniente que los únicos cationes que se encuentran en la solución sean los alcalinos; las sales de los metales alcalinos, que coprecipitan, se pueden eliminar lavando el precipitado muchas veces con la solución alcohólica de lavado y finalmente con agua fría. Cantidades pequeñas de nitratos, cloruros, bromuros, yoduros y sulfatos no interfieren; deben eliminarse antes de la precipitación los silicatos (con hidróxido de cinc amoniacal), los fosfatos (con nitrato de plata), y los carbonatos, neutralizando ala feolftalina con ácido nítrico diluído, y eliminando el dióxido de carbono por ebullición. La desventaja del método es que el reactivo es caro.

B Determinación de fluoruro como fluoruro de calcio. — Técnica. La solución de fluoruro alcalino debe tener un volumen de 75 - 100 ml y contener hasta 0,3 g de fluoruro, F^-, se agregan, en frío, lentamente mientras se agita, 7 ml de solución concentrada de amoníaco y 20 ml de cloruro de calcio 0,5 *M*. Se hace hervir la solución durante 1 - 2 minutos, se deja sedimentar el precipitado y se decanta la solución, filtrándola por papel de filtro cuantitativo. Se agregan 20 ml de agua y 1 ml de solución concentrada de amoníaco, se hierve y se decanta la solución; se repite la operación. Se pasa el precipitado al filtro y se lava tres o cuatro veces con agua caliente. Se coloca el filtro con el precipitado en un crisol, de Main - Smith, tarado, se quema el papel de filtro y se calcina a 500 - 600°C (rojo sombra), hasta constancia de peso. Se pesa CaF_2.

Como una verificación adicional, se transforma el fluoruro de calcio en sulfato de calcio mediante dos o tres evaporaciones con ácido sulfúrico concentrado; se calcina a unos 500°C y se pesa $CaSO_4$; si se ha de efectuar esta verificación, la calcinación inicial se hace en crisol de platino.

C. Determinación de fluoruro como fluoruro de trifenil estaño. — *Técnica* — La solución (25 ml) no debe contener más de 0,4 g de fluoruro, F^-, y debe ser casi neutra (1). Se agrega a la solución acuosa del fluoruro, alcohol etílico al 95 por ciento, de modo que la solución, al final, contenga 60 - 70 por ciento de alcohol. Se calienta a ebullición y se agrega el doble de la cantidad calculada de la solución reactivo (2), diluída con un volumen igual de alcohol al 95 por ciento, también calentada a ebullición. Esta última solución se agrega a la solución caliente del fluoruro, lentamente, mientras se agita, y de nuevo, se calienta hasta ebullición. Se retira de la fuente de calor y se continúa la agitación a intervalos, hasta que la solución se haya entibiado (3). Se deja en reposo hasta el día siguiente y finalmente se enfría con hielo, durante 1 hora (4). Se filtra por crisol filtrante, de vidrio *sinterizado* o de porcelana porosa, tarado; se lava con alcohol etílico al 95 por ciento, saturado con fluoruro de trifenilestaño (unos 50 ml). Se seca a 110°C durante 30 minutos, se enfría en un desecador y se pesa $(C_6H_5)_3SnF$.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede usarse floruro de sodio p. a. Si se desea puede prepararse *floruro de sodio* puro como sigue: Se trata carbonato de sodio anhidro p. a., con un exceso de ácido florhídrico p. a., en una cápsula de platino, y se deja en reposo durante varias horas. Se elimina el exceso de ácido, calentando, bajo campana de gases; se deja enfriar y se agrega más ácido. Se mezcla bien con una espátula de platino; se calienta la cápsula suavemente al principio y después fuertemente, hasta que el fluoruro de sodio esté totalmente fundido. Se pulveriza en un mortero de ágata; se seca el polvo a 110°C, en cápsula de platino y se conserva en un desecador cargado con cal viva triturada en trozos pequeños.

2. La solución del reactivo precipitante se prepara agitando fuertemente 4,0 g de cloruro de trifenilestaño, en 200 ml de alcohol etílico al 95 por ciento; se filtra para separar el residuo pequeño que queda sin disolver. Así, se obtiene una solución casi saturada. Se requieren unos 55 ml de solución reactivo para 0,04 g de F.

3. Si hay una cantidad grande de floruro, la precipitación comienza al minuto de la adición del reactivo, dando cristales blancos; pero para cantidades pequeñas, el precipitado no se produce hasta que la solución se haya enfriado a temperatura ambiente.

4. No es necesario enfriar al hielo, si la cantidad de fluoruro es grande y el volumen de la solución pequeño.

CLORATO

IV, 58

Consideraciones generales. — El clorato se reduce a cloruro y éste se determina como *cloruro de plata* AgCl. La reducción puede efectuarse con solución de sulfato ferroso, dióxido de azufre, o cinc. Los cloratos alcalinos se pueden transformar cuantitativamente en cloruros mediante tres evaporaciones con ácido clorhídrico concentrado, o calentándolos con tres veces su peso de cloruro de amonio; la operación se efectúa convenientemente en un crisol Main - Smith (secc. *II, 36 B*).

Determinación de clorato como cloruro de plata — Técnica La solución de clorato debe tener un volumen de unos 100 ml y contener alrededor de 0,2 g de ion clorato, ClO_3^-. Se agrega 50 ml de una solución de sulfato ferroso p. a.; se calienta hasta ebullición, mientras se agita, y se mantiene la ebullición durante 15 minutos. Se deja enfriar; se agrega ácido nítrico hasta que el precipitado de sal básica férrica se haya disuelto; se precipita el cloruro con solución de nitrato de plata; se filtra, y se pesa AgCl en la forma corriente (secc. *IV, 5*).

También puede tratarse la solución de clorato con un exceso de dióxido de azufre, hervir la solución, para eliminar el exceso de dióxido de azufre, acidificar ligeramente con ácido nítrico y precipitar cloruro de plata.

Para la reducción con cinc, se acidifica fuertemente, la solución de clorato, con ácido acético, se agrega un exceso de cinc y se hierve durante 1 minuto. Se disuelve el exceso de cinc con ácido nítrico; se filtra y se trata el filtrado con nitrato de plata en la forma corriente.

Nota. Los *hipocloritos* y *cloritos*, se pueden reducir a cloruros con dióxido de azufre, y determinarlos como cloruro de plata.

PERCLORATO

IV, 59

Consideraciones generales. — Los percloratos no se reducen con solución de sulfato ferroso, ácido sulfuroso o por repetidas evaporaciones con ácido clorhídrico concentrado; pero se los puede reducir con solución de sulfato titanoso. La calcinación de los percloratos, con cloruro de amonio, en un crisol de platino, o bien de porcelana, en presencia de una cantidad muy pequeña

de polvo de platino *, motiva la reducción del perclorato a cloruro (el platino actúa como catalizador), que se determina de la manera corriente. Se producen pérdidas cuando se calcinan percloratos solos.

Los percloratos, también pueden determinarse como *perclorato de potasio*, $KClO_4$. El perclorato de sodio se determina precipitando directamente con solución concentrada de acetato de potasio. Los percloratos de los metales pesados, son escasamente solubles, se los trata con un exceso de solución de carbonato de sodio; se filtra y el filtrado (que contiene perclorato de sodio), se evapora a sequedad a bañomaría. El residuo frío se extrae seis veces con porciones de 5 ml de acetato de etilo anhidro (secc. *IV, 48 B*) y se evapora el filtrado, cuidadosamente, a bañomaría. El residuo se disuelve en 20 ml de agua y se precipita $KClO_4$ con solución de acetato de potasio.

A. Determinación de perclorato como cloruro de plata — *Técnica*. Si el perclorato está en solución, se la evapora a sequedad, a bañomaría; si es una muestra sólida, se la trata directamente. Se mezcla íntimamente alrededor de 0,4 g del perclorato (1) con 1,5 g de cloruro de amonio, en un crisol de *platino*, que se cubre con un vidrio de reloj o con su tapa, y se calienta suavemente hasta que cese el desprendimiento de humos, y se continúa el calentamiento durante 1 hora más. El cloruro resultante no debe fundir, pues podría atacar el platino. Se repite el calentamiento con otra porción de 1,5 g de cloruro de amonio. El residuo se disuelve en una cantidad pequeña de agua y se filtra por un pequeño papel de filtro cuantitativo, para eliminar cualquier porción de platino que pueda encontrarse, y se determina cloruro en el filtrado, como cloruro de plata (secc. *IV, 5*).

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse perclorato de potasio p. a.

B. Determinación de perclorato como perclorato de potasio. — *Técnica*. En la solución, el perclorato debe encontrarse como sal de sodio (ver *consideraciones generales*). La solución debe tener un volumen de unos 25 ml y contener alrededor de 0,4 g de perclorato, ClO_4^-. Se calienta hasta 80 - 90°C y se agrega un ligero exceso de solución fría, saturada, de acetato de potasio. Se deja enfriar la solución y después de 1 hora, se filtra el precipitado por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado* o porcelana porosa, tarado. Se lava dos veces con acetato de potasio 0,05 *M*; después, cuatro veces con acetato de etilo anhidro, y se hace pasar aire, hasta que quede seco. Se seca a 110°C, hasta constancia de peso y se pesa $KClO_4$.

* Obtenido agregando 1 - 2 gotas de solución diluída de ácido cloroplatínico. *(N. del T.)*

YODATO

IV, 60

Consideraciones generales.—Los yodatos se reducen fácilmente a yoduros, con ácido sulfuroso; los yoduros se determinan como *yoduro de plata*, AgI, precipitándolos con solución de nitrato de plata. Los yodatos, por calcinación, no pueden transformarse cuantitativamente en yoduros, debido a que la descomposición se produce a una temperatura a la cual el yoduro ya es apreciablemente volátil.

Los *peryodatos* también se reducen por ácido sulfuroso y se los puede determinar en forma similar.

Los *bromatos*, también se reducen de modo similar, y se determina bromuro como bromuro de plata, AgBr.

Determinación de yodato como yoduro de plata.—Técnica. Se acidifica la solución 100 ml) que contenga alrededor de 0,3 g de yodato, IO_3^- (1), con ácido sulfúrico y se hace burbujear dióxido de azufre (o se agrega una solución recién preparada de ácido sulfuroso), hasta que la solución, que al principio se vuelve amarilla, debido a la separación de yodo, quede incolora. Se hierve, para eliminar el exceso de dióxido de azufre, y se precipita yoduro, con solución de nitrato de plata, como se describió en la secc. *IV, 54.* Se pesa AgI.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse yodato de potasio p. a.

SULFATO

IV, 61

Consideraciones generales.—Los dtalles para la determinación de sulfatos solubles se dan en la secc. *IV, 6.* Los sulfatos insolubles en agua y ácidos, finamente pulverizados, se mezclan con seis a doce veces su volumen de carbonato de sodio anhidro, en un crisol de platino, que se coloca en un agujero perforado en una plancha de amianto (secc. *II, 38*) ; se calienta lentamente el crisol cubierto, hasta fusión, y se la mantiene fundida durante 15 minutos. El producto de la disgregación se extrae con agua; se filtra la solución, y el residuo se lava con solución caliente de carbonato de sodio al 1 por ciento; el filtrado, frío, se acidifica cuidadosamente, a la heliantina, con ácido clorhídrico. Se determina sulfato como en la secc. *IV, 6.* Si hay sílice en la

muestra, el filtrado ácido se evapora hasta sequedad, a baño-maría, y se insolubiliza la sílice como se indica en secc. IV, 70, se agrega una cantidad pequeña de ácido clorhídrico y se toma agua caliente. Se filtra la sílice y se determina sulfato en el filtrado.

Un *método relativamente rápido, para la determinación de sulfato,* que es particularmente apropiado para trabajos de rutina, se basa en la precipitación como $BaSO_4$, en presencia de ácido pícrico (ver método del agar agar, secc. *IV, 6*). No se requiere una digestión prolongada y la solución se puede filtrar después de unos 10 minutos. La técnica es la siguiente: A la solución acidulada de sulfato se le agregan 1 - 5 ml de solución saturada de ácido pícrico, de acuerdo con el contenido de sulfato (1), y rápidamente, una solución de cloruro de bario, en ligero exceso (2) ; se hace hervir la solución durante 5 - 10 minutos, se filtra el precipitado, se lava a fondo, se calcina y se pesa como se describió en la secc. *IV. 6.*

Notas. 1. Si la solución contiene una cantidad grande de sales de sodio debe agregarse 10 - 25 ml de solución saturada de ácido pícrico.

2. En esta técnica no hay ninguna ventaja en agregar lentamente la solución de cloruro de bario.

SULFURO

IV, 62

Consideraciones generales. — La determinación de azufre en sulfuros insolubles, tanto por vía húmeda como por vía seca, hasta pesarlo como *sulfato de bario,* $BaSO_4$, se ha tratado en la secc. *IV, 7.* En otros métodos, en particular para los sulfuros solubles, se oxida a sulfato en solución alcalina, con hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno* y se determina como sulfato de bario.

SULFITO

IV, 63

Consideraciones generales. — Los sulfitos pueden oxidarse fácilmente a sulfatos, hirviéndolos con un exceso de agua de bromo, hipoclorito de sodio, hipobromito de sodio, o peróxido de hidrógeno amoniacal [volúmenes iguales de agua oxigenada de

* Se emplea generalmente peróxido de hidrógeno amoniacal. El peróxido de hidrógeno no debe contener sulfato.

20 volúmenes y solución de amoníaco (1 + 1)]. El exceso del reactivo se descompone por ebullición; la solución se acidifica con ácido clorhídrico, se precipita sulfato con solución de cloruro de bario, y el *sulfato de bario* se filtra, se lava y se pesa en la forma corriente (secc. *IV, 6*).

TIOSULFATO

IV, 64

Consideraciones generales. — Los tiosulfatos se oxidan a sulfatos por métodos análogos a los descriptos para los sulfitos (secc. *IV, 63*) por ejemplo, calentando a bañomaría con solución amoniacal de peróxido de hidrógeno y después, llevando a ebullición, para eliminar el exceso del reactivo. Se determina entonces el sulfato como *sulfato de bario*, $BaSO_4$. A una molécula de tiosulfato le corresponden dos moléculas de sulfato de bario.

FOSFATO

IV, 65

Consideraciones generales. — Los ortofosfatos, se pueden precipitar como *fosfato amónico magnésico*, $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$, con cloruro de magnesio y cloruro de amonio, en solución amoniacal (solución o mezcla magnesiana). Muchos cationes, excepto los alcalinos, interfieren, pues dan precipitados con la mezcla magnesiana. Por esto, en la mayoría de los casos es necesario separar primero el fosfato de las sustancias que interfieren, lo que se efectúa fácilmente precipitándolo como fosfomolibdato de amonio, con exceso de molibdato de amonio en solución de ácido nítrico, a unos 40°C. Interfieren, el arsénico, vanadio, titanio, circonio, sílice y cantidades excesivas de sales de amonio. Recién precipitado, se admite que el precipitado de fosfomolibdato de amonio, de color amarillo, tiene agua y ácido nítrico de cristalización, $(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 2\,HNO_3 \cdot H_2O$; secándolo a 120 - 160°C, el agua y el ácido nítrico de cristalización se eliminan, y responde a la fórmula $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ (2). El precipitado, tal cual se obtiene, se disuelve en solución diluída de amoníaco y después se precipita el fosfato como fosfato amónico magnésico. Se requiere una reprecipitación, para obtener un precipitado totalmente libre de molibdeno.

Si la solución no contiene sustancias que interfieran el preci-

pitado inicial amarillo, puede pesarse como fosfomolibdato de amonio $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3$, después de secarlo a 120 - 160°C, o como anhídrido fosfomolíbdico, $P_2O_5 . 24\,MoO_3$, después de calcinarlo a 400 - 450°C, durante 30 minutos. Para la práctica de esta determinación puede determinarse el tanto por ciento de pentóxido de fósforo en fosfato disódico anhidro p. a., Na_2HPO_4, o en cualquier otro fosfato. (Los detalles experimentales figuran en la secc. *III, 146*). El precipitado de fosfomolibdato de amonio se filtra por crisol filtrante, de porcelana porosa, tarado, y se lava con la solución especial de lavado (1) hasta que solamente se obtenga una ligera coloración parda, cuando a 5 ml de filtrado se le agrega solución de ferrocianuro. El precipitado se seca a 120 - 160°C, hasta constancia de peso (1 - 2 horas) y se pesa $(NH_4)_3 . PO_4 . 12\,MoO_3$. El precipitado puede calcinarse en un horno eléctrico a 400 - 450°C, o hasta el rojo sombra, en una cápsula para calcinación de crisoles, y pesar $P_2O_5 . 24\,MoO_3$. Ambos compuestos son apreciablemente higroscópicos y se los debe pesar rápidamente.

Notas. 1. Se prepara disolviendo 10 g de nitrato de amonio en agua, agregando 8 ml de ácido nítrico concentrado y diluyendo a 200 ml.

2. El contenido de fósforo, P, depende del método y de las condiciones de precipitación; es de 1,63 - 1,64 por ciento; el valor teórico es 1,65 por ciento. El factor gravimétrico empírico, para pasar de $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3$ a P, que generalmente se emplea, es 0,0164.

A Determinación de fosfato como fosfato amónico magnésico hexahidrato o como pirofosfato de magnesio. — *Técnica.* — A una solución (50 - 100 ml) neutra o ligeramente ácida de fosfato, que contenga como máximo 0,1 g de P_2O_5, y libre de interferencias (1), se le agregan 3 ml de ácido clorhídrico concentrado, unas gotas de soluciones de indicador rojo de metilo, 25 ml de mezcla magnesiana (secc. *IV, 20 B, nota 2*), y lentamente, solución concentrada de amoníaco, agitando vigorosamente hasta que el indicador vire a amarillo. La técnica, desde esta etapa, es la misma que la dada para la determinación de magnesio en la secc. *IV, 11*, excepto que cuando se efectúa la reprecipitación de la solución del precipitado en ácido clorhídrico, se agrega 2 ml de la mezcla magnesiana, en lugar de 1 ml de solución de fosfato de amonio. Se pesa $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$, o $Mg_2P_2O_7$.

Nota. 1. Para la práctica de esta determinación se puede preparar una solución, disolviendo alrededor de 0,4 g, pesado al 0,1 mg, de Na_2HPO_4 anhidro p. a., en 100 ml de agua.

B. Determinación de fosfato, como fasfato amónico magnésico hexahidrato o como pirofosfato de magnesio, después de una separación preliminar como fosfomolibdato de amonio.— *Técnica.* Para la práctica de esta determinación se recomienda emplear escoria básica (1). Se pesa, al miligramo, alrededor de 2,5 g de escoria básica, finamente pulverizada, y se la pasa a cápsula de porcelana o de Pyrex, de 10 cm de diámetro. Se agrega 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y se mezcla, hasta obtener una mezcla uniforme. Se calienta la mezcla sobre baño de arena o a la plancha, bajo una campana de gases, hasta que empiecen a aparecer vapores blancos, y se mantiene en esta condición durante 45 minutos, agitando a intervalos. Debe evitarse la producción de abundantes vapores de ácido sulfúrico. Se deja enfriar; se diluye, cuidadosamente, con agua, y cuando está frío, se filtra, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 ml; se lava el residuo a fondo con agua fría, se lleva a volumen y se homogeneiza. Se toma 50 ml de la solución (no debe dejarse la solución durante largo tiempo, pues puede cristalizar sulfato de calcio) y se pasa a un vaso de precipitados de 400 ml; se agregan 10 ml de ácido nítrico concentrado y después solución de amoníaco (1 + 1), hasta que aparezca un ligero precipitado permanente. Se redisuelve el precipitado, agregando unas gotas de ácido nítrico concentrado; se calienta hasta 40-45°C (emplear termómetro) y se agrega, lentamente, mientras se agita, 100 ml de solución de molibdato de amonio (secc. *III, 146*), previamente calentada hasta la misma temperatura; se continúa agitando durante unos 10 minutos. Se deja el precipitado en reposo, durante unas horas, preferentemente hasta el día siguiente. Se filtra por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540, dejando la mayor parte del precipitado en el vaso y se lava dos veces el precipitado con solución de nitrato de amonio al 5 por ciento. Se vierte, por las paredes del vaso que contiene la mayor parte del precipitado de fosfomolibdato de amonio, una solución preparada disolviendo 0,5 g de ácido cítrico en 15 ml de agua y 7 ml de solución concentrada de amoníaco. (El ácido cítrico compleja el hierro y evita que precipite). Cuando el precipitado se ha disuelto, se vierte lentamente la solución sobre el papel de filtro, que tiene el resto del precipitado; se recoge el filtrado y los lavados en un vaso de precipitados de 400 ml. Se lava el vaso original y el papel de filtro, dos veces, con volúmenes pequeños de solución diluída de amoníaco (1 + 20); con agua caliente, con ácido clorhídrico diluído (1 + 20); con agua caliente, con solución diluída de amoníaco (1 + 20) y finalmente con agua caliente. El filtrado y los lavados en esta etapa no deben exceder de 200 ml. Este tratamiento se efectúa para extraer totalmente el fosfato retenido en el papel. Se aci-

dula la solución amoniacal así obtenida (empleando como indicador rojo de metilo), con ácido clorhídrico diluído; se agregan, gota a gota, mientras se agita 25 ml de mezcla magnesiana (secc. *IV, 20 B, nota 2*) y 10 - 15 ml de solución de amoníaco (1 + 1). Se deja la solución en reposo durante 4 horas, por lo menos, o de preferencia, hasta el día siguiente. Se filtra la solución, tratando que el precipitado no pase al filtro; se lava por decantación unas cuantas veces, con solución de amoníaco (1 + 20). Se disuelve el precipitado del filtro con 25 ml de ácido clorhídrico caliente (1 + 4) y se recoge el filtrado en el vaso inicial, que contiene la porción principal del precipitado. Se lava a fondo el papel de filtro con ácido clorhídrico caliente (1 + 20). Se agrega al filtrado y lavados reunidos, diluídos a 200 ml, 2 ml de la mezcla magnesiana, y, gota a gota, mientras se agita, solución de amoníaco (1 + 1), hasta que precipite fosfato amónico magnésico, y finalmente 10 ml más en exceso, de la solución de amoníaco. Se deja durante 12 horas en reposo. Se filtra el precipitado por crisol filtrante, de sílice, Gooch, o porcelana porosa, tarado, y se lava con solución fría de amoníaco (1 + 20), hasta eliminación de cloruro. Se prosigue la determinación hasta el final, como se describió en la secc. *IV, 11* y se pesa $MgNH_4PO_2 \cdot 6\,H_2O$ o $Mg_2P_2O_7$.

Nota. 1. Es apropiada la muestra Ridsdale's Basic Slag (Thomas Phosphate) nº 31 (una de las Analysed Samples for students) o la muestra del Bureau of Analysed Samples "Basic Slag nº 174 A" (una muestra del British Chemical Standards).

FOSFITO

IV, 66

Consideraciones generales. — Este anión puede determinarse gravimétricamente en las formas siguientes:

A Como cloruro mercurioso Hg_2Cl_2. — La solución ácida de fosfito, reduce la solución de cloruro mercúrico a calomel, que se filtra y se pesa. La reacción es:

$$2\,HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = Hg_2Cl + H_3PO_4 + 2\,HCl$$

$$Hg_2Cl_2 \cong H_3PO_3$$

B. Como fosfato amónico magnésico hexahidrato, $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$, *o como pirofosfato,* $Mg_2P_2O_7$. — El fosfito se oxida a fosfato con ácido nítrico y se lo determina como fosfato amónico magnésico hexahidrato o como pirofosfato de magnesio.

A. Determinación de fosfito como cloruro mercurioso — Técnica. La solución de fosfito (30 ml) debe contener alrededor de 0,1 g de ion fosfito, HPO_3^{--}. Se vierten en un vaso de precipitados de 250 ml, 50 ml de solución de cloruro mercúrico al 3 por ciento, 20 ml de acetato de sodio al 10 por ciento y 5 ml de ácido acético glacial, y después, se agrega, gota a gota, mientras se agita, en frío, la solución de fosfito. Se deja en reposo en un baño de agua a 30 - 45°C, durante 2 horas. Cuando está frío, se filtra por crisol filtrante de Gooch, vidrio *sinterizado*, o porcelana porosa, tarado; se lava dos o tres veces con ácido clorhídrico al 1 por ciento y después, cuatro veces con agua caliente. Se seca a 105 - 150°C y se pesa Hg_2Cl_2.

B. Determinación de fosfito como fosfato amónico magnésico hexahidrato o como pirofosfato. Técnica. — Se trata la solución acuosa del fosfito (100 ml) con 5 ml de ácido nítrico concentrado, se evapora hasta un volumen pequeño a bañomaría, se agrega 1 ml de ácido nítrico fumante y se calienta de nuevo. Se diluye la solución y se precipita fosfato con mezcla magnesiana y solución de amoníaco y se pesa. $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ o $Mg_2P_2O_7$ (secc. *IV, 65 A*).

HIPOFOSFITO

IV, 67

Consideraciones generales. — Este anión se determina en forma análoga al fosfito, ya sea como *cloruro mercurioso*, $Hg_2\,Cl_2$, o bien como *pirofosfato de magnesio*, $Mg_2P_2O_7$. En este caso la reacción que tiene lugar con cloruro mercúrico es

$$4\,HgCl_2 + H_3PO_2 + 2\,H_2O = 2\,Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 4\,HCl$$

$$2\,Hg_2Cl_2 \cong H_3PO_2$$

OXALATO

IV, 68

Consideraciones generales. — La solución neutra de oxalato alcalino se acidifica con ácido acético, se calienta hasta ebullición y se precipita, a ebullición, con solución de cloruro de calcio. Después de dejar en reposo durante 12 horas, se filtra el precipitado; se lava con agua caliente y se pesa, ya sea como *carbonato de calcio*, $Ca\,CO_3$ o como *óxido de calcio*, CaO (para los detalles de la técnica véase la secc. *IV, 10*).

El método siguiente, rápido, da resultados de mediana exactitud. La precipitación del oxalato se efectúa a ebullición, en solución que contenga una cantidad pequeña de cloruro de amonio, con solución caliente de cloruro de calcio. La solución se deja enfriar, se trata con un tercio de su volumen de alcohol puro y se la deja en reposo durante 30 minutos. Se filtra el precipitado por crisol filtrante de porcelana porosa o vidrio *sinterizado*, tarado, y se lava, por decantación, con agua caliente (50 - 60°C), hasta eliminación de cloruro. Se pasa el oxalato de calcio, al crisol filtrante, se lava una vez con agua caliente, cinco veces con alcohol puro y varias veces con volúmenes pequeños de éter anhidro. El precipitado se succiona a la trompa de agua, durante 10 minutos; se limpian las paredes externas del crisol con un paño de lino limpio y después, se lo deja en un desecador al vacío, durante 10 minutos. Se pesa $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

BORATO

IV, 69

Consideraciones generales. — Los métodos más seguros para la separación de borato, se basan en la destilación, como *borato de metilo* $BO_3(CH_3)_3$, que se efectúa acidificando los boratos alcalinos o alcalinotérreos y calentando con alcohol metílico absoluto. El borato de metilo se saponifica con una cantidad conocida, pesada de cal, en presencia de agua.

$$BO_3(CH_3)_3 + 3\,H_2O = BO_3H_3 + 3\,CH_3OH$$

El ácido que se pone en libertad se combina con la cal, para dar borato de calcio. Si la pasta que se forma se evapora a sequedad y se calcina, el aumento de peso corresponde al B_2O_3. También puede determinarse el ácido bórico, por titulación, después de agregar manita, como se describió en la secc. *III, 17.* Para mayores detalles pueden consultarse otras obras (1).

Nota. 1. Por ejemplo: W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, 1953, p. 749 - 765; W. Mellor y H. W. Thompson, *A Treatise on Cuantitative Inorganic Analysis*, 1938, p. 659; W. D. Treadwell, *Tabellen und Vorschiften zur Quantitative Analyse*, 1938, p. 174, G. E. F. Lundell, J. C. Hofmann, and H. A. Bright, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, 1931, p. 390.

SILICATO

IV, 70

Consideraciones generales. — Los silicatos, desde el punto de vista analítico se pueden dividir en dos clases: (a) los silicatos solubles, que se descomponen por los ácidos, como el clorhídrico, para dar ácido silícico y las sales (cloruros) de los metales presentes; (b) los silicatos insolubles que no se descomponen por ningún ácido, excepto el fluorhídrico. Hay también muchos silicatos que se descomponen parcialmente por los ácidos; estos últimos se incluyen para su análisis, en la clase (b). Los silicatos insolubles generalmente se disgregan fundiéndolos en carbonato de sodio y el producto de la fusión, que contiene el silicato en forma descomponible por un ácido, se trata con ácido clorhídrico. El ataque ácido del producto de la disgregación del silicato, se evapora a sequedad, a bañomaría, para que el ácido silícico gelatinoso, $Si\ O_2 . XH_2O$, que se separa, se insolubilice como sílice hidratada, $Si\ O_2 . YH_2O$; se calienta a 105 - 110°C, el residuo de la evaporación, para deshidratar parcialmente la sílice hidratada y hacerla menos soluble. El residuo se extrae con ácido clorhídrico diluído, caliente, para disolver las sales: cloruros de hierro, aluminio, sodio y de otros metales que pudieran hallarse presentes. La mayor parte de la sílice queda insoluble, y se la filtra. El filtrado se evapora a sequedad y el residuo se calienta a 105 - 110°C para insolubilizar la cantidad pequeña de ácido silícico que no se había separado en la primera insolubilización. El residuo se trata como antes, con ácido clorhídrico diluído, y la segunda porción de sílice se filtra por otro papel de filtro. Los dos precipitados ya filtrados, y lavados, se reúnen y se calcinan en un crisol de platino a unos 1050°C, hasta constancia de peso. Se pesa *dióxido de silicio*, SiO_2, que generalmente no es puro, porque puede contener cantidades pequeñas de óxidos de hierro, aluminio, titanio, etc. La cantidad de impurezas, pueden determinarse tratando el dióxido de sílico impuro, ya pesado, en el crisol de platino, con un exceso de ácido fluorhídrico, y una cantidad pequeña de ácido sulfúrico. La sílice se elimina como tetrafluoruro de silicio, volátil; las impurezas (por ejemplo, Al_2O_3 y Fe_2O_3) se transforman primero en fluoruros, que pasan a sulfatos por el ácido sulfúrico, menos volátil, y en la calcinación subsiguiente (a 1050 - 1100°C) se transforman, los sulfatos, en óxidos.

Así, por ejemplo:

$$SiO_2 + 6\,HF = H_2[SiF_6] + 2\,H_2O$$
$$H_2[SiF_6] = SiF_4 + 2\,HF$$

$$Al_2O_3 + 6\,HF = 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,AlF_3 + 3\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6\,HF$$
$$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,SO_3$$

Por esto, la pérdida de peso corresponde al dióxido de silicio.

Para la deshidratación del ácido silícico, se emplea con frecuencia, ácido perclórico al 70 por ciento (secc. *IV, 96 C*). La solución que contiene ácido clorhídrico y ácido nítrico, se evapora, con un exceso de ácido perclórico, hasta abundantes vapores blancos, y se calienta en estas condiciones durante 15 - 20 minutos más, se deja enfriar, se agrega agua y se filtra la sílice. Es necesario efectuar una segunda evaporación del filtrado para separar la cantidad pequeña de ácido silícico que pasa en solución. Los percloratos, excepto el de potasio, son fácilmente solubles, de modo que el método tiene ciertas ventajas. Sin embargo, no debe haber compuestos orgánicos, porque pueden motivar explosiones peligrosas.

PELIGRO DE EXPLOSIÓN DEL ÁCIDO PERCLÓRICO. — *Debe tenerse presente que el ácido perclórico, tanto anhidro como en solución acuosa, se comporta como un oxidante enérgico. En presencia de carbón y compuestos orgánicos, fácilmente oxidables, puede producirse una explosión peligrosa, cuando se calienta la solución del ácido; en algunos casos la explosión puede producirse, aun en frío, con la solución acuosa. Las evaporaciones con ácido perclórico deben efectuarse bajo campana de gases, que deben mantenerse limpias y libres de materiales combustibles. El ácido debe guardarse en un lugar alejado de todo material combustible y tomarse precauciones para su manipulación.*

A. Determinación de sílice en un silicato "soluble". — Técnica.* Se pesa, al 0,1 mg, alrededor de 0,4 g de silicato, finamente pulverizado (1); se pasa a una cápsula de platino o de porcelana; se agrega 10 - 15 ml de agua y se agita hasta ponerlo en suspensión. Se calienta la cápsula, cubierta con vidrio de reloj o "speedyvap" de Fisher, a bañomaría, y se agrega, gradualmente, 25 ml de ácido clorhídrico (1 + 1). El contenido de la cápsula debe agitarse continuamente con varilla de vidrio para facilitar el ataque.

Se evapora el líquido a sequedad, rompiendo con la varilla de vidrio el gel de sílice o terrones que se formen. Cuando el residuo está seco, se calienta la cápsula en una estufa, a 105 - 110°C, durante 1 hora, para deshidratar la sílice. Se humedece el residuo con 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agita con la varilla de vidrio para que el ácido se halle en contacto íntimo con todas las partículas del residuo, y además, se rompan los peque-

* O silicato atacable por ácidos (*N. del T.*)

ños terrones. Se agrega, lavando las paredes de la cápsula, 75 ml de agua y se calienta a bañomaría durante 10 - 20 minutos, para disolver las sales solubles. Se filtra por papel de filtro Whatman nº 40 ó 540; se lava primero con ácido clorhídrico diluído (1 + 20) caliente y después con agua caliente, hasta eliminación de cloruros. Se vierte el filtrado y los lavados en la cápsula original, se evapora a sequedad a bañomaría y se calienta en estufa a 105 - 110°C, durante 1 hora. Se humedece el residuo con 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, se agrega 75 ml agua, se calienta, para disolver las sales solubles y se filtra por otro papel de filtro más pequeño. Se lava con ácido clorhídrico caliente (1 + 100) y finalmente con una cantidad pequeña de agua. Se pliegan los papeles de filtro húmedos y se los coloca en un crisol de platino, tarado. Se seca el papel con llama pequeña, se carboniza el papel y se quema el carbón sobre llama corta. (secc. *II, 36*) ; debe tenerse cuidado que el polvo fino del precipitado calcinado no sea arrastrado del crisol por la corriente ascendente de los gases de combustión. Cuando todo el carbón se haya quemado, se cubre el crisol y se lo calienta durante 1 hora, a temperatura alta, con un mechero de Méker, para deshidratar totalmente la sílice. Se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se repite la calcinación hasta constancia de peso.

Para determinar el contenido SiO_2 del residuo calcinado, se agregan 1 ml de agua, 2 - 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado y unos 5 ml de ácido fluorhídrico p. a. Se coloca el crisol en un radiador o baño de aire (secc. *II, 13 F*) y se evapora el ácido fluorhídrico bajo campana de gases, a llama pequeña, a sequedad; el líquido no debe hervir (también puede calentarse directamente el crisol con llama pequeña, no luminosa). Se aumenta la temperatura para volatilizar el ácido sulfúrico, y finalmente, se calienta con un mechero de Méker durante 15 minutos. Se deja enfriar en un desecador y se pesa. Se vuelve a calcinar hasta constancia de peso. La pérdida de peso representa el peso de la sílice (2).

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede emplearse silicato de sodio fundido, pulverizado *.

2. Se recomienda efectuar una determinación en blanco con el ácido fluorhídrico, para conocer su residuo.

B. Determinación de sílice en un silicato "insoluble".** — *Técnica.* Se pesa, el 0,1 mg, en un crisol de platino alrededor de 1 g del silicato seco, finamente pulverizado (1) ; se agrega seis veces su peso de carbonato de sodio anhidro p. a. (o mejor una mezcla fundente de carbonatos de sodio y de potasio p. a.) y

* O bien una muestra de cemento portland. *(N. del T.)*.

** O silicato inatacable por ácidos. (*N. del T.*)

se mezcla bien con una varilla fina de vidrio o espátula. Se cubre la mezcla con un poco más de carbonato y después se tapa el crisol.

Se calienta gradualmente la mezcla hasta fusión tranquila, durante 20 minutos más. Se deja enfriar. Se coloca el crisol y la tapa en una cápsula honda de porcelana o de platino, se cubre con agua y se deja hasta el día siguiente o se calienta a bañomaría, hasta que se desintegre bien el producto de la fusión. Se vierte, muy lentamente, en la cápsula cubierta, mediante pipeta o con un embudo de vástago curvado, 20 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta a bañomaría hasta que termine el desprendimiento de dióxido e carbono. Se retira la cápsula y se lavan el vidrio de reloj, el crisol y la tapa, y se evapora a sequedad en baño maría, rompiendo los terrones o los coágulos de sílice hidratada con la varilla de vidrio. Se calienta el residuo durante 1 hora, a 105-110°C, para deshidratar la sílice. Se prosigue la determinación como se describió en *A*.

Nota. 1. Puede emplearse, por ejemplo, muestra Ridsdale's Felspar (Potash), nº 29 b (una de las Analysed Samples for Students).

FLUOSILICATO

IV, 71

Consideraciones generales. — La determinación de este anión es de escasa importancia práctica. Los fluosilicatos alcalinos se descomponen por calentamiento, con solución de carbonato de sodio, dando fluoruro y ácido silícico.

$$Na_2[SiF_6] + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = 6\,NaF + H_2SiO_3 + 2\,CO_2$$

Los fluosilicatos insolubles se disgregan fundiéndolos con cuatro veces su peso de mezcla fundente, y extrayendo el producto de la fusión con agua. En ambos casos, la solución se trata con un considerable exceso de carbonato de amonio; se calienta a 40°C y después de 12 horas de reposo se filtra el ácido silícico precipitado y se lava con solución de carbonato de amonio al 2 por ciento. El filtrado contiene algo de ácido silícico que se lo puede eliminar, agitando con una pequeña cantidad de óxido de cadmio, recién precipitado. En el filtrado se determina el fluoruro como se describió en la secc. *IV, 57.*

Si una solución ácida de un fluosilicato se alcaliniza ligeramente con solución de hidróxido de sodio, y entonces, se agita óxido de cadmio, recién precipitado, queda adsorbida todo el ácido silícico por la suspensión de óxido. Se determina, en el filtrado, fluoruro.

FERROCIANURO

IV, 72

No se conocen métodos gravimétricos satisfactorios para la determinación de ferrocianuro. Los métodos volumétricos se describen en el capítulo III.

FERRICIANURO

IV, 73

No se conocen métodos gravimétricos satisfactorios para la determinación de ferricianuro. Los métodos volumétricos se describen en el capítulo III.

NITRITO

IV, 74

No se conocen métodos gravimetricos satisfactorios para la determinación de nitritos. Los métodos volumétricos se describen en el capítulo III.

NITRATO

IV, 75

Consideraciones generales. — El nitrón, difenil-endoanilo dihidrotriazol, $C_{20}H_{16}N_4$, forma un nitrato cristalino, poco soluble (la solubilidad es 0,099 g/l, a unos 20°C), lo que permite el empleo de este reactivo para la determinación gravimétrica de nitratos (secc. *I, 62, H*). El sulfato y acetato son solubles, de modo que puede efectuarse la precipitación en solución que contenga ácido sulfúrico o acético. Interfieren los percloratos (0,08 g/l), yoduros (0,17 g/l), tiocianatos (0,4 g/l), cromatos (0,6 g/l), cloratos (1,2 g/l), nitritos (1,9 g/l), bromuros (5,1 g/l), ferrocianuros, ferricianuros, oxalatos y cloruros en cantidad considerable. Las cifras entre paréntesis son las solubilidades aproximadas de las sales de nitrón en gramos por litro, a unos 20°C.

Determinación de nitrato como nitrato de nitrón. — *Técnica.* La solución (75-100 ml) debe ser neutra y contener alrededor de 0,1 g de nitrato, NO_3^-. Se agrega 1 ml de ácido acético glacial, 0,5 ml de ácido sulfúrico, aproximadamente 2 *N* y se calienta la solución hasta casi ebullición. Entonces, se agrega 10-12 ml de la solución de nitrón (1), se agita y se enfría, en agua enfriada con hielo, durante 2 horas. Se filtra por crisol filtrante, de Gooch, vidrio *sinterizado*, o porcelana porosa, tarado. Se lava con 20 - 40 ml de agua fría saturada de nitrato de nitrón, agregada en varias porciones, dejando escurrir bien después de cada lavado. Finalmente, se lava dos veces con porciones de 3 ml de agua enfriada con hielo. Se seca a 105°C (generalmente se requiere 1 hora) y se pesa $C_{20}H_{16}N_4.HN0_3$.

Nota. 1. Se prepara la solución del reactivo disolviendo 5 g de nitrón en 50 ml de ácido acético al 5 por ciento.

CARBONATO

IV, 76

Consideraciones generales. — El carbonato se descompone con ácido diluído; si se determina la pérdida de peso producida por la eliminación del dióxido de carbono, se tiene un *método indirecto*, y por el aumento de peso que experimenta el medio que absorbe el dióxido de carbono, se tiene un *método directo*. El método directo da resultados más satisfactorios por lo que se describirá a continuación. El método indirecto se emplea con frecuencia para muestras que contengan cantidades relativamente grandes de carbonato.

La descomposición del carbonato puede efectuarse con ácido clorhídrico diluído, ácido perclórico diluído o ácido fosfórico, de consistencia de jarabe. El ácido fosfórico es tal vez el más conveniente, debido a su poca volatilidad, y al hecho de que la reacción puede ser regulada más fácilmente que con los otros ácidos. Si se emplea ácido clorhídrico diluído, debe intercalarse, entre el frasco donde se efectúa la descomposición y el tren de absorción, un pequeño refrigerante de agua.

Se requieren dos absorbentes, uno para vapor de agua y otro para dióxido de carbono. Los absorbentes para vapor de agua, que generalmente se emplean son (a) cloruro de calcio anhidro (malla 14-20), (b) perclorato de magnesio trihidrato (dehidrita) y (c) perclorato de magnesio anhidro (anhidrona); los absorbentes (b) y (c) son mejores que el (a); el (b) absorbe aproximadamente 35 por ciento y el (c) 50 por ciento de su peso de agua. Para los trabajos corrientes, se

suele emplear cloruro de calcio. El cloruro de calcio puede contener una pequeña cantidad de óxido de calcio, que absorbería dióxido de carbono; el tubo en U, que contiene cloruro de calcio debe, por tal motivo, saturarse con dióxido de carbono seco durante varias horas y después, desplazar el dióxido de carbono, en exceso, con una corriente de aire puro. El sulfato de calcio anhidro (drierita), o el perclorato de bario anhidro (dessichlora) también pueden emplearse como desecantes.

Los absorbentes para el dióxido de carbono de uso general son: (d) cal sodada, que se puede adquirir en forma de gránulos, *sofnolite* o *carbosorb*, que tienen indicador para saber cuándo el absorbente está agotado; (e) cal sodada-amianto (la variedad *carbosorb* da un cambio nítido de color e indica el agotamiento), e hidróxido de sodio-amianto (ascarite). En todos los casos, el dióxido de carbono se absorbe de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$2\,NaOH + CO_2 = NaCO_3 + H_2O$$

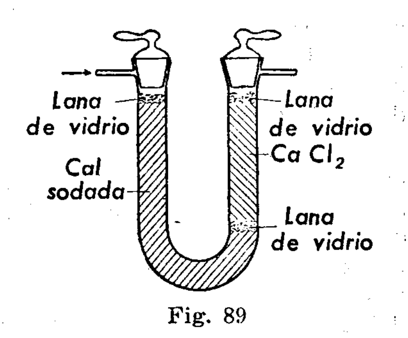


Fig. 89

En la reacción se forma agua, por eso se llena un cuarto o tercio del tubo, con algunos de los desecantes mencionados anteriormente (Fig. 89).

Determinación de dióxido de carbono en un carbonato. — *Técnica.* — Se arma el aparato que se muestra en la Fig. 90. *A* es un balón de unos 100 ml de capacidad; *B* es un embudo de decantación, que contiene 20-25 ml de ácido fosfórico p. a.; *C* es un tubo de seguridad en U, que contiene cal sodada; *D*

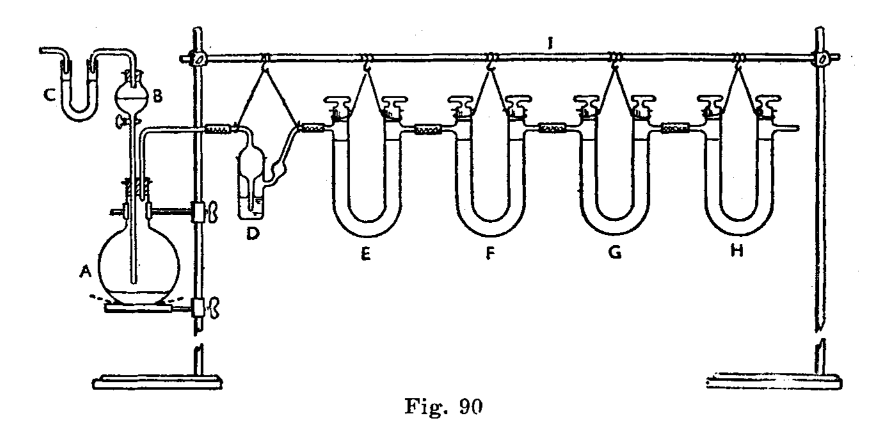


Fig. 90

es un tubo burbujeador que contiene ácido fosfórico de consistencia de jarabe; *E* es un tubo en U cargado con cloruro de calcio, que se ha saturado con dióxido de carbono y el dióxido de carbono residual se ha desplazado con aire (el cloruro de calcio puede ser reemplazado por dehidrite o anhidrona); *F* y *G* son tubos de cal sodada o sofnolite (se puede reemplazar por carbosorb o ascarite) ; y *H* es un tubo en U de seguridad que contiene el mismo desecante que el *E*. Los tubos en U se pueden suspender con alambres de plata, o ganchos dispuestos en una varilla gruesa de vidrio o de metal, o mediante cualquier otro dispositivo. Todas las uniones se hacen con trozos cortos de tubos de goma, de paredes gruesas, y colocando los extremos de los tubos de vidrio en contacto. Se emplean tapones de goma en *A*, *B* y *C*. Antes de efectuar la determinación debe tenerse la seguridad de que el aparato no tiene pérdidas de gas.

Se pesa, al 0,1 mg, 0,5 - 0,6 g de carbonato (1) y se pasa cuantitativamente al balón *A*, que debe estar limpio y seco. Se retiran los dos tubos *F* y *G*, de cal sodada o sofnolite, se los limpia con un paño limpio y se los deja en la caja de la balanza durante 45 minutos. Se abren momentáneamente las llaves de los tubos en U, para igualar la presión interior con la del aire de la caja de la balanza, y se pesan los tubos por separado. Se los vuelve a colocar en el tren de absorción; se pone 25 ml de ácido fosfórico p. a. de consistencia de jarabe en *B* y se verifica si el aparato está conectado como se muestra en la Fig. 90. Se abren las llaves de los tubos en U. Se hace entrar en el balón *A* una cantidad suficiente de ácido fosfórico del embudo, abriendo la llave, como para cubrir la muestra sólida que está en el balón (25 ml son suficientes). Se cierra la llave del embudo y se calienta el balón, con cuidado; se regula la temperatura como para que no pasen por el burbujeador *D*, más de 2 burbujas de gas por segundo. Después de unos 30-40 minutos, el contenido del balón debe estar en ebullición; se hace hervir durante 2-3 minutos. Se retira la llama, e inmediatamente se conecta el extremo del aparato con una bomba de vacío y un burbujeador (similar a *D*, que contiene ácido fosfórico de consistencia de jarabe). Se abre la llave del embudo y se aspira para que pase aire por el aparato, a una velocidad de 2 burbujas por segundo, durante 20 minutos. Se retiran los tubos *F* y *G*; se cierran las tapas, se procede en la forma ya indicada y se los pesa. Con el aumento de peso se calcula el tanto por ciento de CO_2 en la muestra analizada.

Notas. 1. Para la práctica de esta determinación puede em-

plearse carbonato de calcio p. a., o la muestra Ridsdale's Limestone Nº 15 b ó 15 d (Analysed Samples por Students).

2. En trabajos más exactos, y particularmente cuando la cantidad de dióxido de carbono es pequeña, debe efectuarse un ensayo en blanco con los reactivos solos, antes de la determinación de dióxido de carbono en la muestra.

A, 1. PESOS ATÓMICOS (1955)

Elemento	Símbolo	Nº atómico	Peso atómico *
Actinio	Ac	89	227
Aluminio	Al	13	26,97
Americio	Am	95	[241]
Antimonio	Sb	51	121,76
Argón	A	18	39,944
Arsénico	As	33	74,91
Astatino	At	85	[210]
Azufre	S	16	32,066
Bario	Ba	56	137,36
Berilio	Be	4	9,013
Bismuto	Bi	83	209,00
Boro	B	5	10,82
Bromo	Br	35	79,916
Cadmio	Cd	48	112,41
Calcio	Ca	20	40,08
Carbono	C	6	12,010
Cerio	Ce	58	140,13
Cesio	Cs	55	132,91
Cinc	Zn	30	65,38
Circonio	Zr	40	91,22
Cloro	Cl	17	35,457
Cobalto	Co	27	58,94
Cobre	Cu	29	63,54
Criptón	Kr	36	83,7
Cromo	Cr	24	52,01
Curio	Cm	96	[242]
Disprosio	Dy	66	162,46
Erbio	Er	68	167,2
Escandio	Sc	21	45,10
Estaño	Sn	50	118,70
Estroncio	Sr	38	87,63
Europio	Eu	63	152,0
Flúor	F	9	19,00
Fósforo	P	15	30,98
Francio	Fr	87	[223]
Gadolinio	Gd	64	156,9
Galio	Ga	31	69,72
Germanio	Ge	32	72,60
Hafnio	Hf	72	178,6
Helio	He	2	4,003
Hidrógeno	H	1	1,0080
Hierro	Fe	26	55,85
Holmio	Ho	67	164,94
Indio	In	49	114,76
Iridio	Ir	77	193,1
Iterbio	Yb	70	173,04
Itrio	Y	39	88,92
Lantano	La	57	138,92

Elemento	Símbolo	Nº atómico	Peso atómico *
Litio	Li	3	6,940
Lutecio	Lu	71	174,99
Magnesio	Mg	12	24,32
Manganeso	Mn	25	54,93
Mercurio	Hg	80	200,61
Molibdeno	Mo	42	95,95
Neodimio	Nd	60	144,27
Neón	Ne	10	20,183
Neptunio	Np	93	237
Níquel	Ni	28	58,69
Niobio (Columbio)	Nb	41	92,91
Nitrógeno	N	7	14,008
Oro	Au	79	197,2
Osmio	Os	76	190,2
Oxígeno	O	8	16,0000
Paladio	Pd	46	106,7
Plata	Ag	47	107,880
Platino	Pt	78	195,23
Plomo	Pb	82	207,21
Plutonio	Pu	94	239
Polonio	Po	84	210
Potasio	K	19	39,096
Praseodimio	Pr	59	140,92
Prometio	Pm	61	147
Protoactinio	Pa	91	231
Radio	Ra	88	226,05
Radon	Rn	86	222
Renio	Re	75	186,31
Rodio	Rh	45	102,91
Rubidio	Rb	37	85,48
Rutenio	Ru	44	101,7
Samario	Sm	62	150,43
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,06
Sodio	Na	11	22,997
Talio	Tl	81	204,39
Tantalio	Ta	73	180,88
Teonecio	Tc	43	99
Telurio	Te	52	127,61
Terbio	Tb	65	159,2
Titanio	Ti	22	47,90
Torio	I	90	232,12
Tulio	Th	69	169,4
Tungsteno (Wolframio)	Tm	74	183,92
Uranio	W	92	238,07
Vanadio	U	23	50,95
Xenón	V	54	131,3
Yodo	Xe	53	126,92

* El valor dado entre corchetes da el índice o número de masa (= peso atómico) del isótopo más estable conocido.

A,2 FACTORES QUÍMICOS

CATIONES

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
Pb	$Pb\ SO_4$	0,68325	$\bar{1}$,83458
	$Pb\ Cr\ O_4$	0,64108	$\bar{1}$,80691
	$Pb\ Mo\ O_4$	0,56436	$\bar{1}$,75156
	$Pb\ (C_7\ H_5\ O_2\ N)$	0,60529	$\bar{1}$,78197
	$Pb\ (IO_3)_2$	0,37198	$\bar{1}$,57052
	$Pb\ O_2$	0,86623	$\bar{1}$,93363
Ag	$Ag\ Cl$	0,75263	$\bar{1}$,87658
Hg	$Hg\ S$	0,86221	$\bar{1}$,93561
	$Hg\ [Zn\ (CNS)_4]$	0,40259	$\bar{1}$,60486
	$[Cu\ (C_4\ H_{16}\ N_4)]\ [Hg\ I_4]$	0,22488	$\bar{1}$,35195
	$Hg_5\ (IO_6)_2$	0,69219	$\bar{1}$,84027
Bi	$Bi\ OI$	0,59338	$\bar{1}$,77370
	$Bi\ (C_6\ H_3\ O_3)$	0,62937	$\bar{1}$,79890
	$Bi_2\ O_3$	0,89700	$\bar{1}$,95279
	$Bi\ (C_9\ H_6\ ON)_3$	0,32583	$\bar{1}$,51299
	$Bi\ PO_4$	0,68755	$\bar{1}$,83730
Cd	$Cd\ Mo\ O_4$	0,41273	$\bar{1}$,61566
	$(C_{13}\ H_9\ N)_2\ Cl\ I_4)$	0,11464	$\bar{1}$,05934
	$Cd\ (C_{10}\ H_6\ O_2\ N)_2$	0,24612	$\bar{1}$,39115
	$[Cd\ (C_5\ H_5\ N)_2]\ (CNS)_2$	0,29065	$\bar{1}$,46336
	$Cd\ (C_7\ H_6\ O_2\ N)_2$	0,29222	$\bar{1}$,46572
	$Cd\ NH_4\ PO_4\ .\ H_2O$	0,42668	$\bar{1}$,63011
	$Cd_2\ P_2\ O_7$	0,56377	$\bar{1}$,75110

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
Cu	$Cu\ (CNS)_2$	0,52257	$\bar{1}$,71814
	$Cu\ (C_{14}\ H_{11}\ O_2\ N)$	0,22011	$\bar{1}$,34264
	$Cu\ (C_7\ H_6\ O_2\ N)_2$	0,18930	$\bar{1}$,27715
	$Cu\ (C_{10}\ H_6\ O_2\ N)_2 . H_2\ O$	0,14926	$\bar{1}$,17394
	$[Cu\ C_5\ H_5\ N)_2]\ (CNS)_2$	0,18812	$\bar{1}$,27444
	$[Cu\ C_4\ H_{16}\ N_4)\ ]\ [Hg\ I_4]$	0,07126	$\bar{2}$,85285
As	$As_2\ S_3$	0,60903	$\bar{1}$,78463
	$Mg\ (NH_4)\ As\ O_4 . 6H_2\ O$	0,25887	$\bar{1}$,41309
	$Mg_2\ As_2\ O_7$	0,48258	$\bar{1}$,68356
	$U_3\ O_8$	0,26683	$\bar{1}$,42624
Sb	$Sb_2\ S_3$	0,71687	$\bar{1}$,85544
	$Sb_2\ O_4$	0,79189	$\bar{1}$,89866
	$Sb\ C_6\ H_3\ O_3$	0,49739	$\bar{1}$,69669
Sn	$Sn\ O_2$	0,78766	$\bar{1}$,89634
Mo	$Pb\ Mo\ O_4$	0,26133	$\bar{1}$,41719
	$Mo\ O_3$	0,66655	$\bar{1}$,82383
	$Mo\ O_2\ (C_9\ H_6\ ON)_2$	0,23051	$\bar{1}$,36269
Te	$Te\ O_2$	0,79951	$\bar{1}$,90282
Pd	$Pd\ (C_4\ H_7\ O_2\ N_2)_2$	0,31669	$\bar{1}$,50064
	$Pd\ (C_6\ H_9\ O_2\ N_2)_2$	0,27429	$\bar{1}$,43821
Al	$Al_2\ O_3$	0,52913	$\bar{1}$,72357
	$Al\ (C_9\ H_6\ ON)_3$	0,05871	$\bar{2}$,76868
Be	$Be\ O$	0,36051	$\bar{1}$,55692
Cr	$Cr_2\ O_3$	0,68425	$\bar{1}$,83522
	$Ba\ Cr\ O_4$	0,20527	$\bar{1}$,31233

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
Fe	$Fe_2 O_3$	0,69940	$\bar{1}$,84472
	$Fe (C_9 H_6 ON)_3$	0,11438	$\bar{1}$,05835
Ni	$Ni (C_4 H_7 O_2 N_2)_2$	0,20314	$\bar{1}$,30780
	$Ni (C_7 H_6 O_2 N)_2$	0,17734	$\bar{1}$,24881
	$[Ni (C_5 H_5 N)_4] CNS)_2$	0,11947	$\bar{1}$,07727
	$Ni (C_{14} H_{11} O_2 N_2)_2$	0,10926	$\bar{1}$,03844
	$Ni (C_2 H_5 O N_4)_2$	0,22496	$\bar{1}$,35211
Co	$Co SO_4$	0,38023	$\bar{1}$,58005
	$Co (C_7 H_6 O_2 N)_2$	0,17796	$\bar{1}$,25032
	$Co_3 O_4$	0,73424	$\bar{1}$,86584
	$[Co (C_5 H_5 N)_4] (CNS)_2$	0,11992	$\bar{1}$,07890
Zn	$Zn (NH_4) PO_4$	0,36648	$\bar{1}$,56405
	$Zn_2 P_2 O_7$	0,42912	$\bar{1}$,63257
	$Zn S$	0,67098	$\bar{1}$,82671
	$Zn (C_{10} H_6 O_2 N)_2 . H_2 O$	0,15286	$\bar{1}$,28699
Zn	$[Zn (C_5 H_5 N)_2] (CNS)_2$	0,19245	$\bar{1}$,28431
	$Zn (C_7 H_6 O_2 N)_2$	0,19364	$\bar{1}$,28699
	$Zn (C_{10} H_8 ON)_2$	0,17132	$\bar{1}$,23380
Mn	$Mn_2 P_2 O_7$	0,38708	$\bar{1}$,58780
U	$U_3 O_8$	0,84802	$\bar{1}$,92841
	$UO_2 (C_9 H_6 ON)_2 . C_9 H_7 ON$	0,33840	$\bar{1}$,52943
UO_2	$U_3 O_8$	0,96200	$\bar{1}$,98318
Th	$Th O_2$	0,87884	$\bar{1}$,94391
Ce	$Ce O_2$	0,81409	$\bar{1}$,91067
Ti	$Ti O (C_9 H_6 ON)_2$	0,13601	$\bar{1}$,13356
	$Ti O_2$	0,59950	$\bar{1}$,77779

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
Zr	$Zr\ P_2\ O_7$	0,34391	$\bar{1}$,53645
	$Zr\ O_2$	0,74030	$\bar{1}$,86941
	$Zr\ (Se\ O_3)_2$	0,26430	$\bar{1}$,42209
Tl	$Tl_2\ Cr\ O_4$	0,77894	$\bar{1}$,89150
	$Tl_3\ [Co\ (NO_2)_6]$	0,64669	$\bar{1}$,81070
Ca	$Ca\ C_2\ O_4 . H_2\ O$	0,27430	$\bar{1}$,43822
	$Ca\ CO_3$	0,40044	$\bar{1}$,60254
	$Ca\ O$	0,71469	$\bar{1}$,85412
	$Ca\ Mo\ O_4$	0,20037	$\bar{1}$,30183
	$Ca\ W\ O_4$	0,13917	$\bar{1}$,14354
Sr	$Sr\ SO_4$	0,47705	$\bar{1}$,67857
	$Sr\ O$	0,84560	$\bar{1}$,92717
Ba	$Ba\ SO_4$	0,58847	$\bar{1}$,76972
	$Ba\ Cr\ O_4$	0,54213	$\bar{1}$,73411
Mg	$Mg\ (C_9\ H_6\ O\ N)_2 . 2\ H_2\ O$	0,06976	$\bar{2}$,84359
	$Mg\ (C_9\ H_6\ ON)_2$	0,07780	$\bar{2}$,89096
	$Mg\ (NH_4)\ PO_4 . 6\ H_2\ O$	0,09909	$\bar{2}$,99602
	$Mg_2\ P_2\ O_7$	0,21851	$\bar{1}$,33947
	$Mg\ (C_{13}\ H_8\ ON)_2$	0,07139	$\bar{2}$,85363
Na	$Na_2\ SO_4$	0,32376	$\bar{1}$,51022
	$Na\ Zn\ (UO_2)_3\ (C_2\ H_3\ O_2)_9 . 6\ H_2O$	0,01495	$\bar{2}$,17475
	$Na\ Mg\ (UO_2)_3\ (C_2\ H_3\ O_2)_9 . 6,5\ H_2\ O$	0,01274	$\bar{2}$,10500
K	$K_2\ [Pt\ Cl_6]$	0,16083	$\bar{1}$,20637
	$K\ Cl\ O_4$	0,28217	$\bar{1}$,45052
	$K_2\ SO_4$	0,44888	$\bar{1}$,65213
	$K_2\ Na\ [Co(NO_2)_6] . H_2\ O$	0,17215	$\bar{1}$,23591
	KIO_4	0,16999	$\bar{1}$,23041

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
Li	$Li_2\,SO_4$	0,12625	$\bar{1}$,10123
	$Li\,Cl$	0,16369	$\bar{1}$,21402
NH_4	$(NH_4)_2\,[Pt\,C_6]$	0,08125	$\bar{2}$,90983
W	WO_3	0,79303	$\bar{1}$,89929
	$WO_2\,(C_9\,H_6\,ON)_2$	0,36477	$\bar{1}$,56202
	$Ba\,WO_4$	0,47737	$\bar{1}$,67885
Ge	$Ge\,O_2$	0,53148	$\bar{1}$,72549

Aniones

Cl	$Ag\,Cl$	0,24737	$\bar{1}$,39334
Br	$Ag\,Br$	0,42555	$\bar{1}$,62895
I	$Ag\,I$	0,54055	$\bar{1}$,73283
	$Pd\,I_2$	0,70405	$\bar{1}$,84761
CNS	$Ag\,CNS$	0,34996	$\bar{1}$,54402
	$Cu_2\,(CNS)_2$	0,47744	$\bar{1}$,67891
	$Ba\,SO_4$	0,24882	$\bar{1}$,39589
CN	$Ag\,CN$	0,19413	$\bar{1}$,28850
F	$Pb\,Cl\,F$	0,07261	$\bar{2}$,86100
	$Ca\,F_2$	0,48668	$\bar{1}$,68724
	$(C_6\,H_5)_3\,Sn\,F$	0,05149	$\bar{2}$,71173
ClO_3	$Ag\,Cl$	0,58224	$\bar{1}$,76510
ClO_4	$Ag\,Cl$	0,69387	$\bar{1}$,84128
	$K\,Cl\,O_4$	0,71783	$\bar{1}$,85602
SO_4	$Ba\,SO_4$	0,41153	$\bar{1}$,61440

Símbolo	*Fórmula*	*Factor*	*log*
S	$Ba\,SO_4$	0,13735	$\bar{1}$,13783
SO_3	$Ba\,SO_4$	0,34299	$\bar{1}$,53528
$S_2\,O_3$	$Ba\,SO_4$	0,24017	$\bar{1}$,38052
PO_4	$Mg\,NH_4\,PO_4 \,.\, 6\,H_2O$	0,38698	$\bar{1}$,58769
	$Mg_2\,P_2\,O_7$	0,85337	$\bar{1}$,93114
	$(NH_4)_3\,[PMo_{12}\,O_{40}]$	0,05062	$\bar{2}$,70428
	$P_2\,O_5 \,.\, 24\,Mo\,O_3$	0,05281	$\bar{2}$,72275
HPO_3	$Hg_2\,Cl_2$	0,16942	$\bar{1}$,22896
	$Mg\,NH_4\,PO_4 \,.\, 6\,H_2\,O$	0,32590	$\bar{1}$,51309
	$Mg_2\,P_2\,O_7$	0,71869	$\bar{1}$,85654
H_2PO_2	$Hg_2\,Cl_2$	0,06884	$\bar{2}$,83781
	$Mg\,NH_4\,PO_4 \,.\, 6\,H_2\,O$	0,26483	$\bar{1}$,42297
	$Mg_2\,P_2\,O_7$	0,58401	$\bar{1}$,76642
C_2O_4	$Ca\,C_2\,O_4 \,.\, H_2\,O$	0,60238	$\bar{1}$,77987
	$Ca\,CO_3$	0,87941	$\bar{1}$,94419
	$Ca\,O$	1,56954	$\bar{0}$,19577
SiO_3	$Si\,O_2$	1,26640	$\bar{0}$,10257
SiF_6	$Si\,O_2$	2,36530	$\bar{0}$,37389
NO_3	$C_{20}\,H_{16}\,N_4,\,HNO_3$	0,16519	$\bar{1}$,21799

A, 3. BIBLIOGRAFÍA DE QUIMÍCA ANALÍTICA

La bibliografía que se da a continuación no pretende agotar el tema *; sólo se mencionan libros y revistas que pueden constituir el núcleo de una biblioteca de análisis inorgánico. Un

* Una lista bibliográfica más detallada se encuentra en B. A. Soule, *Library Guide for the Chemist* (McGraw-Hill, 1938).

buen número ya se ha incluído en las bibliografías que se dan al final de cada capítulo. Además, figuran ciertos trabajos elementales de análisis generales que sirven para ilustrar temas tratados en forma diferente y, también, porque contienen citas de bibliografa científica.

1. TEORÍA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

SMITH T. B. *Analytical Processes: A physico-Chemical Interpretation*. E. Arnold, 1940.

HOGNESS R. T. and JOHNSON W. C. *Ionic Equilibrium as Applied to Qualitative Analysis*. Third Edition. Henry Holt and Co., 1947.

2. OBRAS DE CARÁCTER GENERAL

HILLEBRAND W. F. and LUNDELL G. E. F. *Applied Inorganic Analysis*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1929.

LUNDELL G. E. F., HOFMAN J. I. and BRIGHT H. A. *Chemical Analysis of Iron and Steel*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1931

MELLOR J. W. and THOMPSON H. V. *A treatise on Quantitative Inorganic Analysis*. C. Griffin and Co., 1938.

SCOTT W. W. and FURMAN N. H. *Standard Methods of Chemical Analysis. Volume I. The Elements*. Fifth Edition. Van Nostrand: Technical Press, 1939.

WILLARD H. H. and DIEHL H. *Advanced Quantitative Analysis*. Van Nostrand: MacMillan, 1943.

FRESENIUS R. and JANDER G. *Handbuch der Analitischen Chemie*. Springer Verlag, Berlin, 1940-50: Edwards Brothers, Ann Arbor.

3. TEXTOS

FALES H. A. and KENNY F. *Inorganic Quantitative Analysis*. New Edition. Appleton-Century, 1939.

WILLARD H. H. and FURMAN N. H. *Elementary Quantitative Analysis· Theory and Pratice·* Third Edition· Van Nostrand: MacMillan, 1940.

TREADWELL F. P. and HALL W. T. *Analytical Chemistry. Volume II. Quantitative Analysis*. Ninth Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1942.

KOLTHOFF I. M. and SANDELL E. B. *Tex-Book of Quantitative Inorganic Analysis*. Revised Edition. MacMillan, 1943.

ARENSON S. B. and RIEVESCHL G. *Introduction to Quantitative Analysis*. T. Y. Crowell Company, 1944.
PIERCE W. 3. and HAENISCH E. L. *Quantitative Analysis*. Third Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1948.

4. ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

JAMIESON G S. *Volumetric Iodate Methods*. Chemical Catalog Co., 1926.
SUTTON F. and MITCHELL A. D. *A Systematic Handbook of Volumetric Analysis*. Twelfth Edition. Churchill, 1935.
BÖTTGER W. and OESPER R. E. *Newer Methods of Volumetric Analysis*. Van Nostrand: Chapman and Hall, 1938.
KOLTHOFF I. M. and Stenger V. A. *Volumetric Analysis*. Second Edition. *Volume I. Theoretical Fundamentals*, 1942. *Volume II Titration Methods. Acid-Base, Precipitation, and Complex - Formation Reactions*, 1947. *Volume III. Oxidation - Reduction Methods*, Interscience Publishers, 1958.

5. ELECTRO-ANÁLISIS

BÖTTGER W. C. *Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Zweite Teil. Leitfähigheit, Electroanalyse und Polarographie*. Akad. Verlag, Leipzig. 1936: Edward Brothers, Ann Arbor.
CLASSEN A. and DANNEEL H. *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*. Seventh Edition. J. Springer, Berlin, 1937.
SAND H. J. E. *Electrochemistry and Electrochemical Analysis. Volume II. Gravimetric Electrolytic Analysis and Electrolytic Marsh* Tests. Blackie, 1940.
SCHLEICHER A. *Electroanalytische Schnellmethoden*. Third Edition. F. Enke, Stuttgart, 1947.
DIEHL H. *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potencial Control*. G. F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1948.

6. COLORIMETRÍA

IOE J. M. *Photometric Chemical Analysis. Volume I. Colorimetry. Volume II. Nephelometry*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1928-29
ALLPORT N. L. *Colorimetric Analysis*. Chapman and Hall, 1945.
MELLON M. G. *Colorimetry for Chemists*. G. F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1945.

SNELL F. D. and SNELL C. T. *Colorimetric Methods of Analysis. Volume I. Theory, Instruments, pH. Volume II, Inorganic.* Van Nostrand: MacMillan, 1948-49.

WILLARD H. H., MERRITT L. L. and DEAN J. A. *Instrumental Methods of Analysis.* Van Nostrand: MacMillan, 1958.

WEISSBERGER A. *Physical Methods of Organic Chemistry.* Second Edition. Volume I, Part 2. Interscience Publishers, 1949.

SANDELL E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals.* Second Edition. Interscience Publishers, 1959.

7. ANÁLISIS DE GASES

DENNIS L. M. and NICHOLS M. L. *Gas Analysis.* Revised Edition. MacMillan, 1929.

LUNGE G. and AMBLER H. R. *Technical Gas Analysis.* Revised Edition. Gurney and Jackson, 1934.

HIMUS G. W. *Fuel Testing: Laboratory Methods in Fuel Technology.* Leonard Hill, 1942.

BAYER F. *Gasanalyse.* F. Enke, Stuttgart, 1941: Edwards Brothers, Ann Arbor.

WAGNER G. *Gasanalytisches Praktikum.* F. Deuticke, iVenna, 1944.

ALTIERI V. J. *Gas Analysis and the Testing of Gaseous Materials.* American Gas Association, New York, 1946.

8. ANÁLISIS INSTRUMENTAL, MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS Y POLAROGRAFÍA

BÖTTGER W. C. *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie. Dritte Teil. Chromatographie, Verdampfungsanalyse, Spektroscopie, Konduktometrie, Photo-elektrometrie, Polarographie, Potentiometrie.* Akad. Verlag, Leipzig, 1939: Edward Brothers, Ann Arbor.

KOLTHOFF I. M. and FURMAN N· H. *Potentiometrie Tritrations* Second Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1931.

KOLTHOFF I M. and LAITINEN H. A. *pH and Electro Titrations.* Second Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1941.

SAND H. J. S. *Electrochemistry and Electrochemical Analysis. Volume III. Electrical Methods applied to Titration, Moisture Determination and pH Measurement,* Blackie, 1941.

MÜLLER M. E. *Die Elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse.* Sixth Edition. Steinkopf, Dresden, 1942: Edward Brothers, Ann Arbor.

WEISSBERGER A. *Physical Methods of Organic Chemistry.* Se-

cond Edition. Volume I. Part 2. Interscience Publishers, 1949.

WILLARD H. L., MERRITT L. L. and DEAN J. A. *Instrumental Methods of Analysis.* Van Nostrand: MacMillan, 1958.

BRITTON H. T. S. *Conductometric Titrations.* Chapman and Hall, 1934.

CLARK W. M. *The Determination of Hydrogen Ions.* Third Edition. Williams and Wilkins: Baillière, Tendall and Cox, 1928.

BRITTON H. T. S. *Hydrogen Ions.* Third Editon. Chapman and Hall, 1942.

HEYROVSKY J. *Polarographie.* Springer, Wien, 1942: Edward Brothers, Ann Arbor.

KOLTHOFF I. M. and LINGANE J. J. *Polarographie.* Revised Reprint. Interscience Publishers, 1946.

HEYROVSKY J. *Polarographisches Praktikum.* Springer, Berlin, 1948.

MITCHELL J. M. and SMITH D. M. *Aquametry: Applications of the Karl Fischer Reagent to Quantitative Analysis involving Water.* Intercience Publishers, 1948.

NACHTRIEB N. H. *Principles and Practice of Spectrochemical Analysis.* MacGraw - Hill, 1950.

BERL W. G. *Physical Methods in Chemical Analysis.* Volume I, 1950, Volume II, 1951. Academic Press.

9. REACTIVOS ORGANICOS

YOE J. H. and SAWER L. A. *Organic Analytical Reagents.* J. Wiley: Chapman and Hall, 1941.

WELCHER F. J. *Organic Analytical Reagents. Volume I-IV.* Van Nostrand. MacMillan, 1947-48.

FLAGG J. J. *Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis.* Interscience Publishers, 1948.

Organic Reagents for Metals and for Ceratin Acid Radicals. Fourth Edition. Hopkin and Williams, London, 1943.

The B. D. H. Book of Organic Reagents for Analytical Use. Ninth Edition. The British Drug Houses, Poole, 1949.

VAN NIEUWENBERG C. J. *Tables of Reagents for Inorganic Analysis. First Report.* Akad. Verlag, 1938: Edward Brothers, Ann Arbor. *Second Report* (covering period 1937-47). Librairie Istra, 7 rue de Lile, Paris 7e. 1948: Elsevier Publishing Co.

10. MICROANÁLISIS

EMICH F. and SCHNESDER F. *Microchemical Laboratory Manual*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1932.
MIKA J. *Die exakten Methoden der Mikromassanalyse*. J. Springer. Wien, 1940: Edward Brothers, Ann Arbor.
BENEDETTI - PICHLER A. A. *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1942.
MILTON R. F. and WATERS W. A. *Methods of Quatitative Microanalysis*. Arnold, 1949.
BRISCOE H. V. A. and HOLT P. F. *Inorganic Micro-analysis*. Arnold, 1950.
CHAMOT E. W. and MASON C. W. *Handbook of Chemical Microscopy. Volume I*. Second Edition, 1938. *Volume II*, Second Edition, 1940. J. Wiley: Chapman and Hall.

11. ANÁLISIS INORGÁNICO CUALITATIVO

NOYES A. A. and BRAY W. C. *A System of Qualitative Analyses for the Rarer Elements*. MacMillan, 1927.
MAC ALPINE R. K. and SOULE B. A. *Qualitative Chemical Analysis*. Van Nostrand: Chapman and Hall, 1933.
TREADWELL F. P. and HALL W. T. *Analytical Chemistry. Volume I. Qualitative Analysis*. Ninth Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1937
NOYES A. A. and SWIFT E. H. *A course of Instruction in the Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances*. Tenth Edition. MacMillan, 1942.
VOGEL A. I. *A Tex-Book of Qualitative Chemical Analysis, Including Semimicroqualitative Analysis*. Fourth Edit. Longmans, Green, 1954.
FEIGL F. and OESPER R. E. *Laboratory Manual of Spot Tests*. Academic Press, 1943.
FEIGL F. and OESPER R. E. *Qualitative Analysis by Spot Tests: Inorganic and Organic Applications*. Third Edition. Elsevier Publishing Co., 1947.
FEIGL F. and OESPER R. E. *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*. Academic Press, 1949.

12. ANÁLISIS DE METALES Y ALEACIONES

LUNDELL G. E. F., HOFMAN J. I. and BRIGHT H. A. *Chemical Analysis of Iron and Steel*. J Wiley: Chapman and Hall, 1931.

CHEMIOTS U. S. *Steel Corporation. Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels*. Reinhold Publishing Corporation, 1938.

PIGOTT E. C. *The Chemical Analysis of Ferrous Alloys and Foundry Materials*. Chapman and Hall, 1942.

A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals. American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1951.

GREGORY E. and STEVENSON W. W. *Chemical Analysis of Metals and Alloys*. Blackie, 1942.

13. ANÁLISIS DE MINERALES Y ROCAS

WASHINGTON H. S. *Chemical Analysis of Rocks*. Fourth Edition. J. Wiley: Chapman and Hall, 1930.

LOW A. H., WEINIG A. J. and SCHODER W. P. *Technical Methods of Ore. Analysis for Chemists and Colleges*. Eleventh Edition J. Wiley: Chapman and Hall, 1939.

GROVES A. W. *Silicate Analysis*. T. Murby, 1938.

SCHOELLER W. R. and POWELL A. R. *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*. C. Griffin, 1940.

14. ANÁLISIS DE AGUA

THEROU, ELDRIDGE and MALLMAN. *Laboratory Manual for Chemical and Bacteriological Analysis of Water and Sewage*. Third Edition. McGraw-Hill, 1943.

Standards Methods for the Examination of Water and Sewage. Public Health Association, New York, 1946.

TAYLOR E. W. *The Examination of Water and Water Supplies (Thresh, Beale and Suckling)*. Sixth Edition. Churchill: Blakiston, 1949.

Approved Methods for the Physical and Chemical Examination of Water. Institution of Water Engineers, London, 1949.

15. REACTIVOS

"AnalaR" Standards for Laboratory Chemicals. Fourth Edition. British Drug Houses, Poole, and Hopkin and Willians, London, 1949.

Specifications for Analytical Reagents. Committee on Analytical Reagents. American Chemical Society, Washington, D. C., 1951.

ROSIN J. *Reagent Chemicals and Standards*. Second Edition. Van Nostrand, 1946.

16. ANÁLISIS INDUSTRIALES

ALLEN A. H. *Commercial Organic Analysis*. Fifth Edition. Volumes 1 - 10. Churchil, 1924-33.

KEANE C. A. and THORNE P. C. L. *Lunge and Keane's Technical Methods of Chemical Analysis. Volumes I - IV*. Gurney and Jackson, 1924-40.

SCOTT W. W. and FURMAN N. H. *Standard Methods of Chemical Analysis. Volume II. Special Subjects*. Fifth Edition. Van Nostrand.

SNELL F. D. and BIFFEN F. M. *Commercial Methods of Analysis*. McGraw-Hill, 1944.

Bibliography of Standard Tentative and Recommended or Recognised Methods of Analysis. Society of Public Analists, London, 1951.

17. ANÁLISIS BROMATOLÓGICOS Y AGRICOLAS

MAHIN E. G. and CARR R. H. *Quantitative Agricultural Analysis*. McGraw-Hill, 1923.

WRIGHT C. W. *Agricultural Analysis*. T. Murby, 1938.

Official and Tentative Methods of Analysis. Sixth Edition. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C., 1945.

WOODMAN A. G. *Analysis of Foods*. Fourth Edition. McGraw-Hill, 1941.

NICHOLS J. R. *Aids to Analysis of Foods and Drugs*. Sixth Edition. Baillière, Tindall and Cox, 1942.

WINTON A. L. and WINTON K. B. *Analysis of Foods*. J. Wiley: Chapman and Hall, 1945.

COX H. E. *The Chemical Analysis of Foods*. Fourth Edition. Churchill, 1950.

JOSLYN M. A. *Methods in Food Analysis Applied to Plant Products*. Academic Press, 1950.

GRANT J. *A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture*. Arnold, 1942.

Improved Methods for the Quantitative Analysis of Coal Ash and Coke Ash. Department of Scientific and Industrial Research. Fuel Research. Survey Paper, Nº 50. His Majesty's Stationery Office, London, 1949.

18. APARATOS, Etc.

Puede hallarse una valiosa información, concerniente a aparatos, en los diversos catálogos de los fabricantes. Se da a continuación una lista de ellos.

BAIRD and TATLOCK (London), Ltd., Freswater Road, Chadwell Heath, Essex.
A. GALLENKAMP and CO., Ltd., 17-29. Sun Street, London, E. C. 2.
GRIFFIN and TATLOCK, Ltd., Kemble Street, Kingsway, London, E. C. 2.
GEORGE and BECKER, Ltd., Hatton Wall, London, E. C. 2.
TOWNSON and MERCER, Ltd., Croydon, Surrey.
J. W. TOWERS and Co., Ltd., Victoria Works, Widnes, Lancs.
JENCONS (Scientific), Ltd., Rosebank Works, Rosebank Way, Acton, London, W. 3.
FISHER SCIENTIFIC Co., 717 Forbes Street, Pittsburgh 19, Pa.
EIMER and AMEND, Greenwich and Morton Streets, New York 14, New York.
E. H. SARGENT and Co., 4647 W. Foster Avenue, Chicago 30, Illinois.
CENTRAL SCIENTIFIC COMPANY, 1700 Irving Park Road, Chicago 13, Illinois.
ARTHUR H. THOMAS COMPANY, West Washington Square, Philadelphia 5, Pa.
WILL CORPORATION, Rochester 3, N. Y.
WILKENS - ANDERSON Co., 4525 W. Division Street, Chicago 51, Illinois.

Algunos fabricantes publican folletos en los que describen los adelantos habidos en aparatos de laboratorio y técnicos, por ejemplo: *Bulletin and Laboratory Notes* (Baird and Tatlock —London—, Ltd.), *The Laboratory* (Fisher Scientific Co.).

19. CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS

WASHBURN E. W., et al. *International Critical Tables.* 7 Volumes. McGraw-Hill, 1926-30.
LANDOLT H. and BORNSTEIN R. *Physikalisch-Chemische Tabellen.* Edward Brothers, Ann Arbor.
D'ANS J. and LAX E. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Springer Verlag, Berlin, 1943.
LANGE N. A. *Handbook of Chemistry.* Seventh Edition. Handbook Publishers, 1949.
HODGMAN C. D. *Handbook of Chemistry and Physics.* Thirty-first Edition. Chemical Rubber Co., 1949.
KAYE G. W. C. and LA2Y T. H. *Tables of Physical and Chemical Constants.* Tenth Edition, Longmans, Green, 1948.
HOPE E. *The Chemist's Year Book.* John Sherratt, Son and Co., Timperley, 1949.
SEIDELL A. *Solubilities: A compilation of Quantitative Solubi-*

lity Data from the Periodical Literature. Third Edition. Volume I. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 1940. *Volume II Solubilities of Organic Compounds* 1941. Van Nostrand.

MIALL S. L. M. and MIALL. New Dictionary of Chemistry. Second Edition. Longmans, Green, 1949.

TURNER F. M. *The condensed Chemical Dictionary.* Fourth Edition. Reinhold, 1950.

20. REVISTAS

Se da a continuación una lista de las revistas más importantes en las que se publican los resultados de investigaciones originales. Memorias e informes sobre análisis químicos aparecen en numerosas revistas científicas y cuyos resúmenes ("abstracts") se pueden hallar en el *British Chemical Abstracts* publicado por el Bureau of Chemical Abstracts, London, o en *Chemical* Society. Resúmenes valiosos aparecen en el *Annual Reports on the Progress of Chemistry* publicado por la Chemical Society, London. Una *Annual Review of Analytical Chemistry* (iniciada en 1949) cubre las diversas ramas del análisis general y aplicado, que en enero y febrero aparecen en *Analytical Chemistry,* de la American Chemical Society. Esto proporciona un medio excelente para estar al corriente con los últimos adelantos habidos en la materia.

The Analyst.

Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition. (Se cambió su nombre, en enero de 1947, por Analytical Che-Chemistry).

Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquèe et Revue de Chimie analytique réunies.

Zeitschrift für analytischen Chemie.

Journal of the Chemical Society.

Journal of the Society of Chemical Industry. (Se cambió su nombre, en enero de 1951 por *Journal of Applied Chemistry*).

Journal of the American Chemical Society.

Bulletin de la Societé Chimique de France.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique.

Journal of Research of the National Bureau of Sntandards.

Analytica Chimica Acta.

Microchimica Acta.

Zavodskaya Laboratoriya.

A,4. DENSIDAD DE ÁCIDOS A 20° C

(Las densidades y el tanto por ciento en peso se basa en los pesos "en vacío" y el tanto por ciento en peso es con respecto a la fórmula dada)

Peso g % g	DENSIDAD				
	H_2SO_4	HNO_3	$H.C_2H_3O_2$	H_3PO_4	HCl
1	1,0051	1,0036	0,9996	1,0038	1,0032
2	1,0118	1,0091	1,0012	1,0092	1,0082
3	1,0184	1,0146	1,0025	—	—
4	1,0250	1,0201	1,0040	1,0200	1,0181
5	1,0317	1,0256	1,005	—	—
6	1,0385	1,0312	1,0069	1,0309	1,0279
7	1,0453	1,0369	1,0083	—	—
8	1,0522	1,0427	1,0097	1,0420	1,0376
9	1,0591	1,0485	1,0111	—	—
10	1,0661	1,0543	1,0125	1,0532	1,0474
11	1,0731	1,0602	1,0139	—	—
12	1,0802	1,0661	1,0154	1,0647	1,0574
13	1,0874	1,0721	1,0168	—	—
14	1,0947	1,0781	1,0182	1,0764	1,0675
15	1,1020	1,0842	1,0195	—	—
16	1,1094	1,0903	1,0209	1,0884	1,0776
17	1,1168	1,0964	1,0223	—	—
18	1,1243	1,1026	1,0236	1,1008	1,0878
19	1,1318	1,1088	1,0250	—	—
20	1,1394	1,1150	1,0263	1,1134	1,0980
21	1,1471	1,1213	1,0276	—	—
22	1,1548	1,1276	1,0288	1,1263	1,1083
23	1,1626	1,1340	1,0301	—	—
24	1,1704	1,1404	1,0313	1,1395	1,1187
25	1,1783	1,1469	1,0326	—	—
26	1,1862	1,1534	1,0338	1,1529	1,1290
27	1,1942	1,1600	1,0349	—	—
28	1,2023	1,1666	1,0361	1,1665	1,1392
29	1,2104	1,1733	1,0372	—	—
30	1,2185	1,1800	1,0384	1,1805	1,1493
31	1,2267	1,1867	1,0395	—	—
32	1,2349	1,1934	1,0406	—	1,1593
33	1,2432	1,2002	1,0417	—	—
34	1,2515	1,2071	1,0428	—	1,1691
35	1,2599	1,2140	1,0438	1,216	—
36	1,2684	1,2205	1,0449	—	1,1789
37	1,2769	1,2270	1,0459	—	—
38	1,2855	1,2335	1,0469	—	1,1885
39	1,2941	1,2399	1,0479	—	—
40	1,3028	1,2463	1,0488	1,254	1,1980
41	1,3116	1,2527	1,0498	—	—
42	1,3205	1,2591	1,0507	—	—
43	1,3294	1,2655	1,0516	—	—

(CONTINUACIÓN)

Peso g % g	DENSIDAD				
	H_2SO_4	HNO_3	$H.C_2H_3O_2$	H_3PO_4	HCl
44	1,3384	1,2719	1,0525	—	—
45	1,3476	1,2783	1,0534	1,293	—
46	1,3569	1,2847	1,0542	—	—
47	1,3663	1,2911	1,0551	—	—
48	1,3758	1,2975	1,0559	—	—
49	1,3854	1,3040	1,0567	—	—
50	1,3951	1,3100	1,0575	1,335	—
51	1,4049	1,3160	1,0582	—	—
52	1,4148	1,3219	1,0590	—	—
53	1,4248	1,3278	1,0597	—	—
54	1,4350	1,3336	1,0604	—	—
55	1,4453	1,3393	1,0611	1,379	—
56	1,4557	1,3449	1,0618	—	—
57	1,4662	1,3505	1,0624	—	—
58	1,4768	1,3560	1,0631	—	—
59	1,4875	1,3614	1,0637	—	—
60	1,4983	1,3667	1,0642	1,426	—
61	1,5091	1,3719	1,0648	—	—
62	1,5200	1,3769	1,0653	—	—
63	1,5310	1,3818	1,0658	—	—
64	1,5421	1,3866	1,0662	—	—
65	1,5533	1,3913	1,0666	1,475	—
66	1,5646	1,3959	1,0671	—	—
67	1,5760	1,4004	1,0675	—	—
68	1,5874	1,4048	1,0678	—	—
69	1,5989	1,4091	1,0682	—	—
70	1,6105	1,4134	1,0685	1,526	—
71	1,6221	1,4176	1,0687	—	—
72	1,6338	1,4218	1,0690	—	—
73	1,6456	1,4258	1,0693	—	—
74	1,6574	1,4298	1,0694	—	—
75	1,6692	1,4337	1,0696	1,579	—
76	1,6810	1,4375	1,0698	—	—
77	1,6927	1,4413	1,0699	—	—
78	1,7043	1,4450	1,0700	—	—
79	1,7158	1,4486	1,0700	—	—
80	1,7272	1,4521	1,0700	1,633	—
81	1,7383	1,4555	1,0699	—	—
82	1,7491	1,4589	1,0698	—	—
83	1,7594	1,4622	1,0696	—	—
84	1,7693	1,4655	1,0693	—	—
85	1,7786	1,4686	1,0689	1,689	—
86	1,7872	1,4716	1,0685	—	—
87	1,7951	1,4745	1,0686	—	—
88	1,8022	1,4773	1,0675	—	—
89	1,8087	1,4800	1,0668	—	—

(CONTINUACIÓN)

Peso g % g	DENSIDAD				
	H_2SO_4	HNO_3	$H.C_2H_3O_2$	H_3PO_4	HCl
90	1,8144	1,4826	1,0661	1,746	—
91	1,8195	1,4850	1,0652	—	—
92	1,8240	1,4873	1,0643	1,770	—
93	1,8279	1,4892	1,0632	—	—
94	1,8312	1,4912	1,0619	1,794	—
95	1,8337	1,4932	1,0605	—	—
96	1,8355	1,4952	1,0588	1,819	—
97	1,8364	1,4974	1,0570	—	—
98	1,8361	1,5008	1,0549	1,844	—
99	1,8342	1,5056	1,0524	—	—
100	1,8305	1,5129	1,0498	1,820	—

A, 5. DENSIDAD DE SOLUCIONES ALCALINAS A 20° C

(Las densidades y el tanto por ciento en peso se basan en los pesos "en vacío" y el tanto par ciento en peso es con respecto a la fórmula dada)

Peso g % g	DENSIDAD			Peso g % g	DENSIDAD		
	KOH	NaOH	NH_3		KOH	NaOH	NH_3
1	1,0083	1,0095	0,9939	26	1,2489	1,2848	0,9040
2	1,0175	1,0207	0,9895	27	1,2592	—	—
3	1,0267	1,0318	—	28	1,2695	1,3064	0,8980
4	1,0369	1,0428	0,9811	29	1,2800	—	—
5	1,0452	1,0538	—	30	1,2905	1,3279	0,8920
6	1,0544	1,0648	0,9730	31	1,3010	—	—
7	1,0637	1,0758	—	32	1,3117	1,3490	—
8	1,0730	1,0869	0,9651	33	1,3224	—	—
9	1,0824	1,0979	—	34	1,3331	1,3696	—
10	1,0918	1,1089	0,9575	35	1,3440	—	—
11	1,1013	—	—	36	1,3549	1,3900	—
12	1,1108	1,1309	0,9501	37	1,3659	—	—
13	1,1203	—	—	38	1,3769	1,4101	—
14	1,1299	1,1530	0,9450	39	1,3879	—	—
15	1,1396	—	—	40	1,3991	1,4300	—
16	1,1493	1,1751	0,9362	41	1,4103	—	—
17	1,1590	—	—	42	1,4215	1,4494	—
18	1,1688	1,1972	0,9295	43	1,4329	—	—
19	1,1786	—	—	44	1,4443	1,4685	—
20	1,1884	1,2191	0,9229	45	1,4558	—	—
21	1,1984	—	—	46	1,4673	1,4873	—
22	1,2083	1,2411	0,9164	47	1,4790	—	—
23	1,2184	—	—	48	1,4907	1,4065	—
24	1,2285	1,2629	0,9101	49	1,5025	—	—
25	1,2387	—	—	50	1,5143	1,5253	—

A,6. CONCENTRACIONES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDOS COMUNES Y DE HIDRÓXIDO DE AMONIO

Reactivo	APROXIMADO			Volumen para hacer 1 litro de solución ca. N ml
	Peso g % g	Densidad	Normalidad *N*	
Ácido:				
acético	99,5	1,05	17,4	58
clorhídrico ..	35	1,18	11,3	89
fluorhídrico .	46	1,15	26,5	38
fosfórico	85	1,69	14,7	23
nítrico	70	1,42	16,0	63
perclórico ...	70	1,66	11,6	86
sulfúrico	96	1,84	36,0	28
Hidróxido:				
amónico NH_3	27	0,90	14,3	71

A, 7. MUESTRAS Y SOLUCIONES PARA TRABAJOS PRÁCTICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA

Se pueden emplear dos métodos para preparar muestras para estudiantes que deban adquirir experiencia en análisis cuantitativo.

1. *Empleo de sustancias puras (por ejemplo: p. a.) de composición conocida.* Este método, empleado ampliamente en esta obra y de acuerdo con la experiancia del autor, ha dado resultados excelentes. Se ha argumentado que el empleo de cantidades determinadas de sustancias conocidas, no da al estudiante práctica para establecer, por si mismo, la cantidad de precipitante que se debe emplear y resolver problemas similares simples que se presentan en el análisis de distintas muestras. Esto es cierto, pero en las primeras etapas del aprendizaje es mucho más importante que el estudiante adquiera primero la técnica del análisis cuantitativo. El análisis de muestras no conocidas, aun simples, de sustancias sólidas o en solución, es preferible reservarlo para una etapa posterior, cuando presentan poca dificultad. Sin embargo, hay profesores que prefieren que los Trabajos Prácticos de Química Analítica Cuantitativa, se efectúen con muestras, sólidas o en solución, de composición "desconocida".

2. *Empleo de soluciones patrones preparadas con sustancias p. a.* Se prepara una serie de soluciones de modo que con-

tengan el elemento o radical a determinar en una concentración tal que 20 -30 ml sea un volumen conveniente para efectuar el análisis. Cuando el número de alumnos es reducido, la porción que se entrega para ser analizada se puede medir con una pipeta graduada; pero cuando es numeroso es conveniente guardar la solución en un recipiente con bureta (Fig. 60, *a*; la bureta también puede ser llenada automáticamente como se muestra en la Fig. 60, *b*). Para cada solución se tendrá un gráfico en el que se representa la cantidad del componente en función del volumen de la solución; este gráfico proporciona un medio rápido para verificar la exactitud de los resultados obtenidos por el estudiante.

Se dan a continuación unas cuantas soluciones típicas; se pueden preparar otras en forma similar.

Aluminio: sulfato de aluminio y amonio, p. a.,
$(NH_4)_2\ SO_4 . Al_2\ (SO_4)_3 . 24\ H_2O$, 70 g/l.

Amonio: *I.* sulfato ferroso amónico p. a.,
$Fe\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 . 6\,H_2O$, 15 g/l.
II. cloruro de amonio p. a., $NH_4\,Cl$, 4 g/l.

Bario: cloruro de bario p. a., $BaCl_2 . 2H_2O$, 12 g/l.

Bromuro: bromuro de potasio p. a., KBr, 8 g/l.

Calcio: carbonato de calcio p. a., $Ca\,CO_3$, 20 g/l. Se disuelve en una cantidad pequeña de ácido clorhídrico diluído, 20 g de carbonato de calcio y se diluye a 1 litro con agua destilada.

Carbonato: carbonato de sodio p. a., Na_2CO_3, 30 g/l.

Cinc: I. sulfato de cinc p. a., $ZnSO_4 . 7H_2O$, 30 g/l.
II. sulfato de cinc amónico puro,
$Zn\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 . 6\,H_2O$ (ver Secc. IV, 34 A), 40 g/l.

Cloruro: cloruro de potasio p. a., KCl, 8 g/l.

Cobalto: 8 g de sulfato de cobalto y amonio p. o.,
$Co\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 . 6\,H_2O$, 8 g/l.

Cobre: sulfato de cobre p. a., $CuSO_4 . 5H_2O$, 30 g/l.

Cromo: dicromato de potasio p. a., $K_2Cr_2O_7$, 20 g/l.

Fosfato: fosfato ácido de sodio y amonio, sal microcósmica, p. a.,
$Na\,(NH_4)\,H\,PO_4 . 4\,H_2\,O$, 1,2 g/l.

(Para el método al molibdato).

Hierro: I. sulfato férrico amónico p. a.,
$Fe_2\,(SO_4)_3 . (NH_4)_2\,SO_4 . 24\,H_2O$, 50 g/l.
II. sulfato ferroso amónico p. a.,
$Fe\,SO_4 . (NH_2)\,SO_4 . 6\,H_2O$, 40 g/l.

Magnesio: sulfato de magnesio p. a., $Mg\,SO_4 . 7\,H_2\,O$, 25 g/l.

Manganeso: peranganato de potasio p. a., $K\,Mn\,O_4$, 10 g/l.

Mercurio: cloruro mercúrico p. a., $Hg\,Cl_2$, 10 g/l.

Níquel: sulfato de níquel y amonio u. a.,
$Ni\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 . 6\,H_2O$, 7 g/l.

Plata: nitrato de plata p. a., Ag NO_3, 14 g/l.
Plomo: nitrato de plomo, p. a., Pb $(NO_3)_2$, 13 g/l (debe contener una cantidad pequeña de ácido nítrico).
Potasio: cloruro de potasio p. a., K Cl, 7 g/l.
Sulfato: sulfato de potasio p. a., K_2 SO_4, 7 g/l.
Yoduro: yoduro de potasio p. a., KI, 7 g/l.

A, 8. MUESTRAS ANALIZADAS

MUESTRAS ANALIZADAS PARA ESTUDIANTES DE ANÁLISIS METALÚRGICOS

Son muestras analizadas baratas y especialmente útiles para trabajos prácticos de Química Analítica Cuantitativa; con cada muestra se da el resultado del análisis, con los distintos componentes determinados. En esta obra, se ha recomendado el empleo de muchas de estas muestras ("Ridsdale's Samples").

MUESTRAS ANALIZADAS PARA ESTUDIANTES DE ANÁLISIS METALÚRGICO*

Muestra Nº	*Denominación*	*Componentes determinados*
	ACERO Y HIERRO	
O	Acero pobre en carbono	C comb.**, P
O a, 1 b	Acero pobre en carbono	C comb., Si, S, P, Mn
2 c	Acero med. en carbono	
3 a, 21	Acero rico en carbono	C comb., Si, S, P, Mn
22 a	Acero al nquel	Ni
60	Acero Ni - Cr - Mo	C comb., Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Mo
64 a	Acero rápido	C comb., Si, W, Cr, Mo, V
4, 35	Fundicin de hierro	C comb., Si, Mn, C graf.***
12 b	Hierro fundido	C comb., Si, S, ,P Mn
13 b	Hierro de hematita	C comb., Si, P, Mn, C graf. ***
33	Aleación de hierro	C total, Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Mo
	ALEACIONES NO FERROSAS	
5 e	Latón	Cu, Zn, Sn, Pb
6 e	Bronce de cañón	Cu, Zn, Sn, Pb, Fe, P
7	Bronce fosforoso	Cu, Zn, Sn, Pb, Fe, P, Sb
19	Cobre - níquel	Cu, Ni, Mn, P
10 d	Bronce de manganeso	Cu, Zn, Fe, Mn, Al
20	Aleación de aluminio	Cu, Zn, Ni, Mg, Fe, Al, Pb
32	Bronce de aluminio	Cu, Al, Fe, Si, Sn
8 b	Metal blanco	Cu, Sn, Sb, Pb, Zn
11 c	Soldadura	Sn, Pb

* Del Bureau of Analysed Samples, Ltd., 234 Marton Road, Middlesbrough, Yorks., England.
** comb. = combinado; *** graf. = grafítico; **** conc. = concentrados; ***** Speiss = Régulos de apariencia metálica, obtenidos en la fusión de ciertos minerales, arseniuros (y/o

Muestra Nº	*Denominación*	*Componentes determinados*
	MINERALES	
9 b	Dolomita	Ca CO_3, Mg CO_3, Fe_2 O_3, Al_2 O_3, Si O_2
15 d 15 b	Piedra caliza	Ca CO_3, Mg CO_3, Fe_2 O_3, Al_2 O_3, Si O_2
14 b, 14 c	Fluorita	Ca F_2, Si O_2
16 a	Carbón (bituminoso)	Análisis aproximado, S
16 b	Carbón (antracita)	Análisis aproximado, S
31	Escoria de Thomas (escoria básica)	Ca O, Mg O, Fe O, Al_2 O_3, Si O_2 Mn O, P_2 O_5
24 a	Cemento Portland	Ca O, Mg O, Fe_2 O_3, Al_2 O_3, Si O_2, SO_3, álcalis
25	Superfosfato	P_2 O_5 total, P_2 O_5 soluble en agua.
26 a G	Conc. de cobre.****	Cu, Fe, S
44 a G	Pirita de hierro	Cu, Fe, S
29 c	Feldespato (potásico)	K_2 O, Na_2 O, Si O_2
17	Mineral de hierro (rojo)	Fe, Si O_2, P
18	Mineral de manganeso	Mn, Mn O_2
18 a G	Mineral de manganeso	Mn, Mn O_2, P
30 a G	Blenda	Zn, S
41 G	Conc. de cinc	Zn, S, Pb, Cu, Fe, As
41 a G	Conc. de cinc	Zn, S, Pb
42 G	Conc. de plomo	Pb, S, Zn, Fe, Cu, As, Mn
42 a G	Conc. de plomo	Pb, Zn, Ag, S
43 a G	Conc. de estaño	Sn, As
46 G	Mata de Cu - Pb	Cu, Pb, Ag
47 G	"Speiss"***** de Cu-Ni	Ni, Pb, Cu, Ag, As
48 a G	Mineral de molibdeno	Mo, Cu
49 a G	Mineral de Cr - Fe	Cr_2 O_3, Mg O, Si O_2
49 b G	Mineral de Cr - Fe	Cr_2 O_3, Mg O, Ca O, Fe O
50 G	Baritina	Ba SO_4
51 G	Vanadio fundido	V_2 O_5
52 G	Cobre precipitado	Cu
67 G	Wolfram	W O_3
68 G	Rutilo	Ti O_2

.PATRONES (BRITISH CHEMICAL)

Descripción, Número	*Características Especiales*	*Componentes determinados*
	ACEROS COMUNES AL CARBONO	
150, Hierro Armco	Patrón para K_2 Cr_2 O_7	C, Si, S, P, Mn, As, Ni, Cu
237, 0,1 % de C	Patrón para C y Mn	C, Mn
152, 0,2 % de S	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn
218, 0,15 % de C	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn
232, 0,07 % de S,	Análisis completo	C, S, P, Mn
0,08 % de P	Análisis completo	

antimoniuros de hierro, plomo, bismuto, cobre, níquel, cobalto, etc.; son densos, no maleables y frágiles; poseen lustre metálico y una tendencia pronunciada a cristalizar. Además, incorporan oro y, en cantidad pequeña, plata. Estos falsos régulos, con densidad intermedia en la del régulo y la escoria, se hallan en la zona comprendida entre la del régulo o botón metálico más denso, y la escoria, más liviana. *(N. del T.)*.

Descripción, Número	*Características Especiales*	*Componentes determinados*
238, 0,2 % de C	Patrón para C y Si	C, Si
239, 0,3 % de C	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Cu, Mo
240, 0,4 % de C	Patrón para C, S y P	C, S, P
159, 0,5 % de C	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn
221, 0,5 % de C	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Cu
161, 0,8 % de C	Patrón para C, S y Mn	C, S, Mn
215, 0,9 % de C	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn
163, 1,2 % de C	Patrón para C, Mn y Ni	C, Mn, Ni
229, 0,6 % de Si	Patrón para Si	Si

ACEROS ALEADOS

222, Acero níquel	Ni solamente	Ni
212, Acero al plomo	0,28 % de Pb	C, S, Si, P, Mn
224, Acero Cr-V	Análisis completo	C Si, S, P, Mn, Ni, Cr, V
214, Acero Mn-Mo	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn, Mo, Ni, Cr, Cu
225, Acero Ni-Cr-Mo	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn, Mo, Ni Cr
219, Acero Ni-Cr-Mo	Análisis completo	C, Si, S, P, Mn, Mo, Ni, Cr, Cu
241, Acero Cr-V-W-Co-Mo	Acero de alta veloc.	C, Si, S, P, Mn, Ma, Ni, Cr, V, Co, W
220, Acero de 7 % de W, 4 %de Mo	Acero de alta veloc.	C, Si, S, P, Mn, Mo, Ni, Cr, V, Co W
235, 18 : 8 + Ti	Inoxidable	C, Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Ti, W
211, 13 % de Cr	Inoxidable	C, S, Si, P, Mn, Mo, Ni, Cr
233, 11 % de Ni, 24 % de Cr	Imán permanente	Al, Cu, Co, Ti, Ni

FUNDICIÓN DE HIERRO

236,Hematita	Análisis completo	Si, S, P, Mn, Ti, C comb., C total
169, Hematita	Pobre en P, titanífera	Si, P, As, C comb., C total
170, Fundición	Patrón para Si, P y Mn	Si, P, Mn
234	Análisis completo, rico en S	Si, S, P, Mn, As, Ti, C comb., C total
206, Rico en Si y P	Análisis completo	Si, S, P, Mn, As, Ni, Ti, V, C comb., C total
172, Aleación	Análisis completo, Ni-Cr-Cu	Si, S, P, Mn, Ni, Cr, C comb., C total
173, Austenítico	Rico en Ni-Cr-Cu	Si, S, P, Mn, Ni, Cr, Cu, C total

Del Bureau of Analysed Samples, 234 Marton Road, Middlesbrough, Yorks, England.

Descripción, Número	*Características Especiales*	*Componentes determinados*
	FERROALEACIONES	
202, Ferro-tungsteno	Tungsteno, pobre en C	W
231, Ferro-molibdeno	Molibdeno, pobre en C	Mo
203, Ferro-cromo	Cromo, pobre en C y S	Cr, S, C comb.
204, Ferro-cromo	Cromo, rico en C y S	Cr, S, C comb.
205, Ferro-vanadio	Para patrón de vanadio solamente	V
208, Ferro-manganeso	Análisis completo	Si, S, P, Mn, As, Ni, Fe, Ti Cr, Cr, C comb., C total
201, Ferro-titanio	Titanio, pobre en C	Ti
	ESCORIA	
174, Escoria básica	P_2O_5, y análisis parcial	P_2O_5, SiO_2, CaO, MgO, Fe, Mn
	MINERALES METALÍFEROS	
175, Mineral de hierro	Análisis completo y patrón volumétrico	Fe, P, CaO, MgO, álcalis, SiO_2, TiO_2, S, Cd, H_2O comb., CO_2
176, Mineral de manganeso	Mn., O, SiO_2, P, Fe	Fe, P, Mn, O, SiO_2
	ALEACIONES NO FERROSAS	
177, Metal blanco	Análisis completo	Pb, Sb, Sn, Cu, Bi, As, Zn, Fe
178, Metal blanco	Análisis completo	Pb, Sb, Sn, Cu, Fe, As, Zn
179, Latón al manganeso	Análisis completo	Pb, Sn, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Al
180, Cobre-níquel	Análisis completo	Cu, Fe, Mn, Ni, Mg, Si
181, Aleación de aluminio	Análisis completo, rico en Si	Si, Fe, Al
216, Aleación de aluminio	Uso común	Si, Sn, Cu, Fe, Bi, Ti, Zn, Ni, Mg
183, Bronce con P	Análisis completo	Pb, Sb, Sn, Cu, Fe, As, Zn, Ni, P
207, Bronce	Análisis completo	Pb, Sb, Sn, Cu, Fe, As, Zn, Ni, P, S
	REACTIVOS Y METALES PUROS	
190 e, Ácido benzoico	Pureza 99,93	
192 b, Estaño	Pureza 99,96	P. de F. 231,9° C
210, Plomo	Pureza 99,99	P. de F. 327,3° C
194 a, Cinc	Pureza 99,99	P. de F. 419,4° C
195 a, Aluminio	Pureza 99,84	P. de F. 659,2° C
198, Aluminio	Pureza 99,99	
197 b, Cobre	Pureza 99,90	P. de F. 1083° C
227, Molibdeno	Pureza 99,9	

PATRONES ESPECTROGRÁFICOS

Existe una serie de ocho aceros de baja aleación, en varillas de 12,7 mm de diámetro (media pulgada), para ser usadas como patrones en análisis espectrográfico; con diferentes tanto por ciento de Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V y Cu (nos. S. S. 1-8). La misma serie de aceros también se expenden en torneaduras (British Chemical Standards, nos. 251-258).

SUSTANCIAS PATRONES DE JOHNSON AND MATTHEY PARA ANÁLISIS QUÍMICOS ESPECTROGRÁFICOS E INVESTIGACIONES

La firma Johnson, Matthey * provee elementos y compuestos de muy elevada pureza, con su respectivo certificado.

Las sustancias patrones en existencia son:

Aluminio: metal, cloruro, óxido, sulfato + y alumbre de amonio.
Amonio: cloruro, nitrato y sulfato.
Antimonio: metal, tetro-óxido v tricloruro.
Arsénico: elemento y óxido.
Bario: carbonato, cloruro y nitrato.
Berilio: metal, carbonato, cloruro +, nitrato, óxido y sulfato.
Bismuto: metal, cloruro, nitrato y óxido.
Boro: ácido bórico.
Cadmio: metal, cloruro +, nitrato +, óxido y sulfato.
Calcio: carbonato y cloruro.
Carbono: en varilla.
Cerio: óxido.
Cesio: carbonato, cloruro y dicromato.
Cinc: metal, cloruro, nitrato +, sulfato y óxido.
Circonio: metal, nitrato, óxido, oxicloruro y sulfato.
Cobalto: metal, cloruro +, nitrato, óxido y sulfato.
Cobre: metal, sulfato, cloruro + y óxido.
Disprosio: óxido.
Erbio: óxido.
Escandio: óxido.
Estaño: metal, cloruro, óxido y cloroestannato de amonio.
Estroncio: carbonato, cloruro + y nitrato.
Europio: óxido.
Gadolinio: óxido.

---

* Johnson, Matthey and Co. Ltd., Hatton Garden, London, E. C. I., England. Para más detalles se puede ver el folleto "Johnson and Matthey standardised substances for spectrography chemical analysis, and research" (Nº 1760, de mayo 1950) editado por esta firma.

\+ Las sustancias que llevan este signo se expenden en solución.

Galio: metal, cloruro, nitrato, óxido y sulfato $^{+}$.
Germanio: metal, dióxido y oxalato amónico.
Grafito: en varilla y pulverizado.
Hafnio: óxido y sulfato $^{+}$.
Hierro: metal, cloruro férrico $^{+}$, sufato ferroso y óxido férrico.
Holmio: óxido.
Indio: metal, cloruro, nitrato $^{+}$, óxido y sulfato $^{+}$.
Iridio: metal, cloroiridato de amonio y cloroiridito de amonio.
Iterbio: óxido.
Itrio: óxido.
Lantano: óxido.
Litio: carbonato, cloruro $^{+}$, hidróxido y nitrato.
Lutecio: óxido.
Magnesio: metal, cloruro $^{+}$, nitrato $^{+}$, óxido y sulfato.
Manganeso: metal, cloruro $^{+}$, óxido y sulfato.
Mercurio: metal, cloruro, nitrato y óxido.
Molibdeno: metal, trióxido y molibdato de amonio.
Neodimio: óxido.
Níquel: metal, cloruro, nitrato $^{+}$, óxido y sulfato.
Niobio (columbio): metal, pentacloruro y pentóxido.
Oro: metal, cloruro, ácido cloroáurico $^{+}$ y cloroaurato de amonio.
Osmio: metal, tetracloruro $^{+}$ y clorosmato de amonio.
Paladio: metal, cloropaladito de amonio, cloruro tetraminpaladoso y nitrato tetraminpaladoso.
Plata: metal, cloruro, nitrato y óxido.
Platino: metal, ácido cloroplatínico $^{+}$, cloroplatinato de amonio y cloruro tetraminplatinoso.
Plomo: metal, óxido y nitrato.
Potasio: bromuro, carbonato, cloruro, fosfato monopotásico y yoduro.
Praseodimio: óxido.
Renio: metal, perrenato de amonio y perrenato de potasio.
Rodio: metal, cloro-rodito de amonio y sulfato cloropentaminrodio.
Rubidio: cloruro.
Rutenio: metal, clorutenito de amonio y cloruro hidroxonitroso tetraminrutenio.
Samario: óxido.
Selenio: elemento, óxido de selenio y ácido selenioso.
Silicio: elemento, dióxido y tetracloruro $^{+}$.
Sodio: bicarbonato, carbonato, cloruro y nitrato.
Talio: metal, acetato $^{+}$, carbonato, cloruro, formiato $^{+}$, nitrato, sulfato y óxido.
Tantalio: metal, pentacloruro y pentóxido.
Telurio: elemento, dióxido y ácido teluroso $^{+}$.
Terbio: óxido.

Titanio: metal, óxido y titaniloxalato de amonio.
Torio: cloruro +, nitrato y óxido.
Tulio: óxido.
Tungsteno: metal y trióxido.
Uranio: metal, cloruro +, nitrato y óxido.
Vanadio: metal, pentóxido, cloruro de vanadilo + y metavanadato de amonio.

MUESTRAS PATRONES DE ACERO, INGLESES

Existen los patrones siguientes *:
Nº 1. — Azufre (S = 0,027 %).
Nº 2. — Azufre (S = 0,071 %).
Nº 3. — Fósforo (P = 0,029 %).
Nº 5. — Carbono (C = 0,65 %).
Nº 6. — Carbono (C = 0,10 %).
Nº 8. — Carbono (C = 0,27 %).
Nº 9. — Carbono (C = 1,09 %).
Nº 11. — Manganeso (Mn = 1.09 %).
Nº 12. — Fundición de hierro, muestra patrón (Si = 2,22 %, P = 1,14 %, Mn = 0,50 %, S = 0,075 %).
Nº 13. — Silicio (Si = 14,95 %). Ferro-silicio, ácido resistente.

MUESTRAS PATRONES DEL "U. S. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS"

Muestra número	*Denominación*	*Componentes determinados* **
	ACEROS	
8 g	Bessemer, 0,1 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni
10 e	Bessemer 0,4 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
22 c	Bessemer, 0,6 C aluminífero	C, Mn, P, S, Si, Cu, Al
15 d	B. O. H. 0,1 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr
11 f	B. O. H., 0,2 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
12 e	B. O. H., 0,4 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
152	B. O. H., 0,5 C, 0,04 Sn	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn

Se pueden adquirir en el "U. S. Department of Commerce Bureau of Standards", Washington, D. C., U. S. A.

* Son muestras del "Iron and Steel Institute" y del "National Physical Laboratory", y se pueden adquirir en el "National Physical Laboratory, Metallurgy Department, Teddington, Midlessex, England.

** Los metales que se hallan en cantidades menores que 0,01 por ciento *no se indican.*

Datos tomados del "Suplement to National Bureau of Standards" Circular 398, January 1, 1949.

Muestra número	*Denominación*	*Componentes determinados*
13 e	B. O. H., 0,6 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
14 c	B. O. H., 0,8 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Al
16 c	B. O. H., 1,0 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr,
19 e	A. O. H., 0,2 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn
20 e	A. O. H., 0,4 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn
21 d	A. O. H., 0,6 C, 0,08 Sn	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, As, Sn
34 a	A. O. H., 0,8 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
35 a	A. O. H., 1,0 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, V
51 a	Horno eléctrico, 1,2 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Sn
65 c	Básico, eléctrico 0,3 C	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr
100 a	Manganeso	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Al
105	Rico en S, 0,2 C (sólo C)	C
125	Rico en Si, 5,0 Si	C, Mn, Cu, Ni, Si, Cr, Al
129 a	Rico en S	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr
130	Plumbífero, 0,2 Pb	C, Mn, S, P, Si, Cu, Cr, Pb
151	Con boro, 0,003 B	B
33 c	Níquel	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, Al
32 d	Cr - Ni	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
72 d	Cr - Mo	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
111 a	Ni - Mo	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
30 d	Cr - V	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo
139 y 156	Cr - Ni - Mo	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
106 a	Cr - Mo - Al (Nitralloy G)	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, Al
36	Cr 2 - Mo 1	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, Mo
135	Cr 5 - Mo 0,5	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo
159	Cr 1 - Mo 0,4 - Ag 0,1	C, Mn, S, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Ag
50 b	W 18 - Cr 4 - V 1	C, Mn, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W, As, Sn
132	Mo 7 - W 6 - Cr 4 - V 1,5	C, Mn, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W
134	Mo 9 - W 2 - Cr 4 - V 1	C, Mn, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W
153	Mo 8 - W 1,5 - Cr 4 - V 2 - C 8	C, Mn, P, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W, Co
155	Cr 0,5 - W 0,5	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W
73 a	Inoxidable (Cr 14)	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, W
133	Inoxidable Cr 14 - Mo 0,6 - S 0,4)	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo
101 c	Cr 18 - Ni 9	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Co, Cb **
121 a	Cr 18 - Ni10 (titanífero)	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Co, Ti
123 a	Cr 18 - Ni 11 (Columbífero)	P, Si, V, Mo, W, Cb
160	Cr 19 - Ni 9 - Mo 3	
166	Cr 19 - Ni 9 (sólo C)	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo
126 a	Rico en níquel (Ni 36)	C
161	Aleación fundida (Ni 64 - Cr 17 - Fe 15)	C, Mn, Si, Cu, Ni, Cr, Co

** Columbio = niobio Nb (*N. del T.*).

Muestra número	Denominación	Componentes determinados
	HIERROS	
4 g, 5 i	Fundición de hierro	C total, C graf.*, Mn, P, S, Si Cu, Ni, Cr, V, V, Mo Ti, As
6 e	Fundición de hierro	C total, C graf., Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Ti
82 a	Fundición de hierro, níquel - cromo	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, Co, Ti
122 b	Fundición de hierro (para ruedas)	C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr ,V
55 b	Hierro en lingote	C, Mn, S, Cu, Ni
107 a	Fundición de hierro - cromo - níquel - molibdeno	C, C graf., Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Ti
	ALEACIONES PARA PREPARAR ACEROS	
57	Silicio refinado	C, Mn, Si, Ti, Al Ca, Fe, Cr
58	Ferrosilicio (75 % Si)	C, Mn P, S, Si, Ti, Al, Ca, Fe, Cr
59	Ferrosilicio (50 % Si)	C, Mn, P, Si, V, Ti, Al, Ca, Fe, Cr
61 a	Ferrovanadio (rico en C)	C, Mn, P, Si, Cr, V, Al
64 a	Ferrocromo (rico en C)	C, Mn, P, S, Si, Cr, V
66 a	"Spiegeleisen" **	C, Mn, P, S, Si
67	Manganeso	C, Mn, P, Si, Ni, Cr, V, Fe
68 a	Ferromanganeso	C, Mn P, S, Si, Cr, V
71	Molibdato de calcio	Mo = 35,30; Fe = 1,92; Ti = 0,06:
75 a	Ferrotungsteno	W
90	Ferrofósforo	P
196 a	Ferrotitanio (pobre en C)	C, Si, V, Ti, Al, C
	ALEACIONES NO FERROSAS	
85 a	Aleación de aluminio, forjado	Cu, Mn, Si, Mg, Ti, Zn, Ga, Ni, Cr
86 c	Aleación de aluminio	Cu, Mn, Si, Fe, Ti, Zn, Pb, Ni, Cr
87	Aleación de aluminio - silicio	Cu, Mn, Si, Mg, Fe, Ti, Zn, Pb, Sn, Ni, Cr
37 d	Latón en hojas	Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Fe
164	Latón, aluminio	Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Sn, Pb, Ni, Si
52 b	Bronce, colado	Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Fe
62 b	Bronce, manganeso	Cu, Zn Sn, Pb, Ni, Fe, Al, Mn
63 b	Bronce, fosforoso	Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Fe, Al
158	Bronce, silicio	Cu, Si, Zn, Fe, Mn, Sn, Al
157	Níquel-plata * Cu 72; Ni 18; $n 10	Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn
124 b	Metal onza ** (Cu 85; Pb 5; Sn 5 Zn 5)	Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Fe

* graf. = grafítico.

** *Spiegeleisen* es un hierro colado, blanco, cristalino, manganífero, que se emplea para fabricar acero por la técnica de Bessemer. *(N. del T.)*.

* Esta aleación se denomina también plata alemana. (*N. del T.*).

** Es una aleación de una onza de estaño, una de cinc, una de plomo y 16 onzas o una libra de cobre. *(N. del T.)*.

Muestra número	*Denominación*	*Componentes determinados*
53 c	Metal antifricción, base plomo	Sb, Sn, Cu, Bi, As
127	Soldadura (Pb 65 Sn 35)	Sn, Sb, Bi, Cu, As
54 c	Metal antifricción base estaño	Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Fe, As, Ag, Ni
162	Metal moncl (Ni 66; Cu = 29)	Ni, Cu, Mn, Si, Co, Fe, Cr, Tl, Ti, C
161	Aleación de Níquel	Ni, Cu, Mn, Si, Ci. Fe, Cr, C, P
94 a	Aleación de cinc	Al, Cu, Mg, Fe, Mn
108	Cinc comercial	Pb, Cr, Fe
109	Cinc comercial	Impurezas < 0 1 %
110	Cinc comercial	Pb, Cd, Fe
171	Aleación de magnesio bruto	Al, Zn, Mn, Si, Cu

MINERALES

69 a	Bauxita	
26	Mineral de hierro. Crescent	SiO_2, TiO_2 P, Al_2, O_3 Fe, Ca, O, Mg O
29 a	Mineral de hierro. Magnetita	
28 a	Mineral de hierro. Norrie	Mn
27 b	Mineral de hierro. Sibley	SiO_2, P, Fe
25 b	Mineral de manganeso	Mn total, oxígeno activo
56 b	Fosfato, roca (Tennesee)	P_2O_5, Mg O, F
120	Fosfato, roca (Florida)	P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3, Ca O, Mg O, F
137	Mineral de estaño	Sn
138	Mineral de estaño	Sn
113	Mineral de cinc	Zn

MATERIALES CERÁMICOS

104	Magnesita calcinada	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, Mn O, Ca O, Mg O, Na_2O
76	Refractario calcinado (40 % Al_2O_3)	Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2
77	Refractario calcinado (60 % Al_2O_3)	Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2
78	Refractario calcinado (70 % Al_2O_3)	Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2
103	Fefractario de cromo	Cr_2O_3, SiO_2, Fe O, Al_2O_3, Ca O, Mg O, TiO_2
97	Arcilla, pedernal	SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, P_2O_5, V_2O_5, Cr_2O_3, K_2O
98	Arcilla plástica	SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, P_2O_5, V_2O_5, Cr_2O_3, K_2O
70	Feldespato, potásico	K_2O, Na_2O, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ca O, Mg O

Muestra número	*Denominación*	*Componentes determinados*
99	Feldespato, sódico	K_2O, Na_2O, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2
79	Fluorita	CaF_2, CO_2, SiO_2, Zn, Pb, S, Fe_2O_3 Al_2O_3, K_2O, Na_2O, MgO, BaO
92	iVdrio, pobre en boro	B_2O_3
93	Vidrio, rico en boro	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, ZrO_2 MgO, K_2O, K_2O, Na_2O, B_2O_3, As_2O_3, Cl
89	Vidrio, plomo - bario	SiO_2, PbO, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, TiO_2, CaO, BaO, MgO, K_2O, Na_2O, P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5, SO_3, Cl
91	Vidrio, ópalo	SiO_2, PbO, Al_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, TiO_2, ZrO_2, CaO_2, K_2O, Na_2O, P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5, Cl, F
80	Vidrio, soda-cal	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, As_2O_3, As_2O_5, SO_3, Cl
128	Vidrio, soda-cal (B_2O_3 - BaO)	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, BaO, MgO, K_2O, Na_2O, B_2O_3, P_2O_5, TiO_2, ZrO_2
81	Arena para vidrio	Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, CaO, MgO
165	Arena para vidrio (pobre en hierro)	Fe_2O_3
1 a	Caliza arcillosa	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, SrO, MgO, Na_2O, K_2O, SO_3, S, P_2O_5, CO_2,C
88	Caliza dolomítica	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, SO_3, S, CO_2, C
102	Ladrillo silícico	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5
112	Carburo de silicio	Si total, C total, C libre, Si C, Fe, Al, Ti, Zr, Ca, Mg
154	Dióxido de titanio	TiO_2

PATRONES ESPECTROGRÁFICOS

401-430	Aceros; varillas de aproximadamente 10 cm (4 pulgadas)	Las 28 muestras de aceros tienen diferentes porcentajes de Mn, Si, Cu, Ni, Cr, V, Mo, Al, Sn y B; también 0,007 % de Co y 0,52 % de W
801-830	Aceros; varillas de aproximadamente 20 cm (8 pulgadas)	
601-604	Aleaciones de aluminio; discos de 7,35 cm de diámetro (2,5 pulgad.)	Las cuatro aleaciones de aluminio tienen diferentes porcentajes de Cu, Mg, Si, Mn, Fe, Cr y Ti; también 2,00 % de Ni y 0,029 % de Zn

Muestra número	*Denominación*	*Empleo*
	REACTIVOS QUÍMICOS	
84 f	Ftalato ácido de potasio (pureza por titulación, 100,05 %)	Acidimetría
39 f	Ácido benzoico (pureza por titulación, 100,03 %)	Acidimetr. y calorimetría
40 e	Oxalato de sodio (pureza por titulación, 99,96 %)	Oxidimetría
83 a	Trióxido de arsénico (pureza por titulación, 99,99 %)	Oxidimetría
136	Dicromato de potasio (pureza por titulación, 100,00 %)	
17	Sacarosa o azúcar de caña (pureza, 99,99 %)	Calorim. y sacarimetría
41	Dextrosa o glucosa (pureza, 99,99 por ciento)	Reductimetría
	PATRONES PARA MICROQUÍMICA	
140	Ácido benzoico	Determ. de C y H
141	Acetanilida	Determ. de N, C y H
142	Ácido anísico	Determ. de metoxilo
143	Cistina	Determ. de S, C, H y N
144	Ácido 2 clorobenzoico	Determ. de Cl
145	Ácido 2 yodobenzoico	Determ. de I
146	Fosfato tri α naftilo	Determ. de P
	PATRONES PARA pH	
185	Ftalato ácido de potasio	pH (aprox.) 4,0
186 I a	Fosfato ácido monopotásico	pH (aprox.) 6,8 *
186 II a	Fosfato ácido dipotásico	
187 a	Bórax	pH (aprox.) 9,2
	PATRONES DE PUNTO DE FUSIÓN	
44 d	Aluminio	659,7° C
45 b	Cobre	1083,2° C
42 e	Plomo	327,31° C
49 c	Estaño	231,90° C
43 f	Cinc	419,50° C
	PATRONES PARA GRANULOMETRÍA POR TAMIZADO Y TURBIDIMETRÍA	
47 i	Cemento	Tamiz Nº 200, residuo 9,4 %
114 f	Cemento	Tamiz Nº 235, residuo 9,6 %
	PATRONES TERMOELÉCTRICOS	
118	Alambre calibre Nº 8 Alumel	Fuerza electromotriz con respecto a Pt
119	Alambre calibre Nº 8 Cromel	N B S ** Nº 27, 0°-1300° centigrados

* Los dos fosfatos se deben emplear juntos en proporción equimolar.
** NBS = patrón del National Bureau of Standards.

A, 9. SOLUBILIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS INORGÁNICOS EN AGUA A DIVERSAS TEMPERATURAS

La tabla de los gramos de la sustancia *anhidra* que se disuelven en 100 g de agua a la temperatura indicada en la columna. Cuando la fórmula lleva asterisco, el valor está expresado en gramos de la sustancia anhidra en 100 g de la solución saturada a la temperatura indicada.

Fórmula	Peso molecular	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
$AlCl_3 6H_2O$	241,44	30,5	31,0	31,4	31,8	32,1	—	32,5	—	32,7	—	32,9
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ *	666,43	23,8	25,1	26,7	28,8	31,4	34,3	37,2	39,8	42,2	44,7	47,1
$Al_2(SO_4)_3K_2SO_4.24H_2O$	906,67	2,10	4,99	7,74	10,94	14,88	20,10	26,70	—	—	—	—
$Al_2(SO_4$ $_3K_2SO_4.24H_2O$	948,78	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,0	109,0	—
NH_4Cl	53,40	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
NH_4NO_3	80,05	118,3	—	192,4	241,8	297,0	344,0	421,0	499,0	580,0	740,0	871,0
$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ *	142,12	2,31	3,11	4,26	5,74	7,57	9,74	12,25	15,10	18,30	21,84	25,73
$(NH_4)_2HPO_4$	132,07	30,0	38,6	40,8	42,9	45,0	47,2	49,3	51,4	—	—	—
$NH_4H_2PO_4$	115,04	18,5	22,8	27,2	31,7	36,2	—	45,2	—	54,2	—	63,4
$(NH_4)_2SO_4$*	132,15	41,4	42,1	42,9	43,8	44,7	45,8	47,0	—	—	—	—
NH_4CNS *	76,13	54,5	59,0	63,0	67,5	—	—	—	—	—	—	—
$BaBr_2.2H_2O$	333,22	98	101	104	109	114	118	123	128	135	—	149
$BaBr_2 2H_2O$	244,30	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4	—	58,8
$Ba(OH)_2.8H_2O$	315,50	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,94	—	101,4	—	—
$Ba(OH)_2 8H_2O$	261,38	4,7	6,3	2,3	10,3	12,4	14,6	16,9	19,1	21,4	23,6	25,6
Br_2	159,83	4,22	3,40	3,20	3,13	—	—	—	—	—	—	—
2Cd $CL_2 5H_2O$ *	456,72	47,3	—	—	56,9	—	—	57,7	—	58,4	—	59,6
3Cd $SO_4.8H_2O$	769,56	76,48	76,00	76,60	—	78,54	—	83,68	—	—	—	—
Ca $(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$	194,20	37,4	36,0	34,7	33,8	33,2	—	32,7	—	—	31,1	29,7
Ca $Br_2.6H_2O$	308,01	125	132	143	—	213	—	278	—	295	—	312
Ca I_2*	293,92	64,6	66,0	67,6	69,0	70,8	—	74,0	—	78,0	—	100,0

Fórmula	Peso molecular	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
$Ca\ (OH)_2$*	74,10	0,130	0,125	—	0,109	0,100	0,09	—	—	—	0,059	—
$Ca\ SO_4.2H_2O$ *	172,18	—	—	—	0,064	0,063	0,05	—	0,045	0,031	0,027	0,011
$CoCl_2\ 6H_2O$	237,95	30,3	32,3	34,6	37,4	41,0	—	—	—	—	—	—
$Co(HO_3)_2.6H_2O$	291,05	45,7	—	49,5	52,7	—	—	—	—	—	—	—
$CoSO_4.7H_2O$ *	281,12	20,3	23,4	26,5	29,6	32,8	—	—	—	—	—	—
$CoSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	395,26	6,0	9,5	13,0	17,0	22,0	27,0	33,5	40,0	49,0	—	—
$Cu(NO_3)_2.6H_2O$ *	295,66	45,5	50,0	55,5	—	—	—	—	—	—	—	—
$CuSO_4.5H_2O$	249,69	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	—	55,0	—	75,4
$FeSO_4.7H_2O$	278,03	15,7	20,5	26,5	32,9	40,2	48,5	54,9	—	—	—	—
$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	392,16	12,5	—	—	—	33,0	40,0	—	52,0	—	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$	379,35	19,7	29,3	44,3	69,7	116,0	221,0	—	—	—	—	—
$Pb(NO_3)_2$*	331,23	27,3	31,6	35,2	38,8	41,9	—	47,8	—	52,7	—	57,1
$MgSO_4.7H_2O$ *	246,50	18,0	22,0	25,2	28,0	30,8	33,4	35,3	—	—	—	—
$MgSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	360,64	11,8	14,6	18,0	21,7	25,9	30,2	35,2	—	—	—	65,7
$Mn\ Br_2.\ 4H_2O$ *	286,83	56,0	57,6	59,5	61.1	62,8	64,5	66,3	68,0	48,3	—	—
$MnCl_2.4H_2O$	197,91	63,4	68,1	73,9	80,7	88,6	98,2	108,6	—	—	—	—
$MnSO_4.4H_2O$	223,06	53,2	—	—	67,8	68,8	—	—	—	—	—	—
$HgBr_2$*	360,45	—	—	0,55	0,65	0,90	1,25	1,65	—	2,70	—	4,70
$HgCl_2$*	271,53	3,5	4,6	6,1	7,3	9,3	—	14,0	—	23,1	—	38,0
$NiBr_2.6H_2O$ *	326,63	53	55	57	58	59	60	—	—	—	—	—
$NiCl_2.6H_2O$ *	237,71	35,0	37,5	39,1	40,8	—	43,2	—	—	—	—	—
$NiI_2.6H_2O$ *	420,63	55,4	57,5	59,7	61,7	63,5	64,7	—	—	—	—	—
$NiSO_4.7H_2O$	280,87	28,1	33,0	38,4	44,1	48,2	52,8	56,9	61,0	—	—	—
$KHCO_3$*	100,11	18,6	21,8	25,0	28,1	31,3	34,2	37,5	40,6	—	—	—
K_2CO_3*	138,21	51,3	51,9	52,5	53,9	53,9	54,8	55,9	57,1	58,3	59,6	60,9
KBr	119,02	53,5	59,5	65,2	70,6	75,5	80,2	85,5	90,0	95,0	99,2	100,1
$KBrO_3$	167,01	3,1	4,8	6,9	9,5	13,2	17,5	22,7	—	34,0	—	50,1
$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ *	422,42	12,5	17,4	22,0	26,0	—	32,6	—	38,2	—	—	—

Fórmula	Peso molecular	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
KCNS	97,19	177	—	217	—	—	—	—	—	—	—	—
KCl	74,56	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,3	51,1	54,0	56,7
$KClO_3$*	122,56	3,2	4,9	6,8	9,2	12,2	15,6	19,2	23,2	27,3	31,5	36,0
$KClO_4$*	138,56	0,75	1,05	1,65	2,50	3,60	4,90	6,80	9,20	11,8	15,0	18,2
$K_2Cr_2O_7$*	294,22	4,47	—	10,97	—	20,83	—	31,3	—	42,2	—	50,0
KI	166,02	128	136	144	152	160	168	176	184	192	200	208
KIO_3*	214,02	4,4	5,9	7,5	9,3	11,2	13,3	15,5	—	19,9	—	24,4
K_2SO_4*	174,27	6,9	8,5	10,0	11,5	12,9	14,2	15,4	16,6	17,6	18,6	19,4
$KHSO_4$*	136,18	26,6	—	32,7	35,4	37,9	40,3	43,3	46,1	—	—	54,9
$AgNO_3$*	169,89	55,6	63,3	69,5	74,0	—	80,2	—	—	—	—	90,0
$AgNO_2$	153,89	0,16	0,22	0,34	0,50	0,72	1,00	1,36	—	—	—	—
Ag_2SO_4*	311,83	0,57	0,69	0,75	0,88	0,97	1,05	1,14	1,21	1,28	1,34	1,39
$NaBr.2H_2O$ *	138,95	44,5	46,0	47,6	49,6	—	53,8	54,1	—	—	—	—
$NaBrO_3$*	150,92	—	23,2	26,7	29,9	32,8	35,5	38,5	—	43,1	—	—
$NaC_2H_3O_2.3H_2O$	136,09	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83,0	—	—	—	—	—
$NaHCO_3$	84,02	6,9	8,2	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4	—	—	—	—
$Na_2CO_3.10H_2O$	286,17	7,0	12,5	21,5	28,4	—	—	—	—	—	—	—
$NaI.2H_2O$	134,02	2,62	2,96	3,30	3,67	4,01	4,37	4,70	5,05	5,40	—	6,10
$NaIO_3.H_2O$ *	58,46	35,6	35,7	37,8	36,0	36,3	36,7	37,1	37,5	38,0	38,5	39,1
$Na_2C_2O_4$*	298,05	62,0	—	—	—	68,3	70,5	72,9	—	79,0	80,2	80,6
Na Cl	42,00	3,53	—	3,90	4,05	4,21	4,35	4,47	—	4,66	—	4,83
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ *	185,95	158,7	168,6	178,7	190,3	205,0	227,8	256,8	294	296	—	302
NaF *	215,93	2,42	4,39	—	9,63	11,71	14,0	16,5	19,0	21,0	22,8	24,8
$NaI.2H_2O$	85,01	42,2	44,7	46,7	48,7	50,5	52,8	54,9	—	59,7	—	—
NaOH	40,01	—	—	109	119	129	145	174	—	313	—	—
$Na_2SO_4.10H_2O$	322,23	5,0	9,0	19,4	40,8	48,8	46,7	45,3	—	43,7	—	42,5
$Na_2SO_3.5H_2O$	248,21	50,2	59,7	70,1	—	—	—	—	—	—	—	—
$SrCl_2.GH O$	266,64	43,5	47,7	52,9	58,7	65,3	72,4	81,8	85,9	90,5	—	100,8

A,10. SOLUCIONES REGULADORAS

El valor exacto del *p*H de una solución ha merecido recientemente una atención especial (ver R. G. Bates, * "Definiciones de escalas de *p*H" *Chemical Reviews*, 1948, *42*, 1) y podría parecer dudoso si, salvo pocas excepciones, los valores, hasta ahora publicados, para las soluciones reguladoras, posean una mayor exactitud que 0,1 de *p*H. La British Standards Institution (British Standard 1647: 1950, "Escalas de *p*H) recomienda ftalato ácido de potasio 0,05 *M* como patrón primario, cuyo *p*H es 4,000 a 15°C, 4,005 a 25°C y 4,026 a 38°C*. Se recomiendan los patrones suplementarios siguientes, para la calibración del electrodo de vidrio:

Solución reguladora	pH		
	12°C	25°C	38°C
$KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$ 0,1 *M*	—	1,48	1,50
HCl 0,01 *M* KCl 0,09 *M*	—	2,07	2,08
$CH_3CO.OH$ 0,1 *M* $NaCH_3CO.O$ 0,1 *M* ** ..	4,65	4,64	4,65
KH_2PO_4 0,025 *M* $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ 0,025 *M*	—	6,85	6,84
$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ 0,05 *M*	—	9,18	9,07

La solución saturada de tartrato ácido de potasio, que tiene un *p*H de 3,57 a 25°C fué recomendada por J. J. Lingane ** (1947).

1. Soluciones reguladoras para emplear como patrones en determinaciones de precisión de pH (D. A. Machnnes, 1939).

Solución reguladora	pH		
	12°C	25°C	
$CH_3CO.OH$ (0,01*N*), Na CH_3COO (0,01 *N*)	4,710	4,700	4,710
$CH_3CO.OH$ (0,1 *N*), Na $CH_3CO.O$ (0,1 *N*)	4,650	4,640	4,635
Ftalato ácido de potasio (0,05 *M*)	4,000	4,000	4,015
Tartrato ácido de potasio*** (0,03 *M*) (D. I. Hitchcock and A. C. Taylor, 1937)	—	3,567	—

* Véase E. R. Smith and R. G. Bates, "Standards por *p*H determination", *Comptes Rendus de la Quinziéme Conférence,* International Union of Pure and Applied Chemistry Amsterdam.

** Se prepara con ácido acético puro, diluido y se neutraliza, la mitad, con hidróxido de sodio. Todos los reactivds que se emplean en la preparación de sluciones reguladoras deben ser de la mayor pureza, e.g:p.a.

*** El pH de una solución saturada de tartrato ácido de potasio a 25° C (0,034 *M*) es 3,57. Este valor no es sensiblemente afectado por una moderada dilución; por lo que, el *p*H de una solución saturada a una temperatura mayor que 10° C, cuando se la emplea a 25° C su *p*H difiere n menos de 0.2 unidades de *p*H, del de una solución saturada a 25° C. No es necesario por eso tomar mayores cuidados en la preparación de la solución saturada. El coeficiente de temperatura es 0,0014 unidades de *p*H por cada grado a 25° C y se puede desechar en la mayoría de los casos.

2. Soluciones reguladoras para pH 0,65 - 5,20 a 18°C (Walpole, 1914)

50 ml de acetato de sodio *N* + X ml de HCI *N* diluído a 250 ml.

H Cl X ml	pH	H Cl X ml	pH	H Cl X ml	pH
100	0,65	52,5	1,99	42,5	3,79
90	0,75	51,0	2,32	40,0	3,95
80	0,91	50,0	2,64	35,0	4,19
70	1,09	49,75	2,72	30,0	4,39
65	1,25	48,5	3,09	25,0	4,58
60	1,42	47,5	3,29	20,0	4,76
55	1,71	46,25	3,49	15,0	4,92
53,5	1,85	45,0	3,61	10,0	5,20

3. Soluciones reguladoras para pH 3,42 - 5,89 a 18°C (Walpole, 1914)

10 ml de una mezcla de X ml de ácido acético 0,2 *N* e Y ml de acetato de sodio 0,2 *N*

X ml	Y ml	pH	X ml	Y ml	pH
9,5	0,5	3,42	4,0	6,0	4,80
9,0	1,0	3,72	3,0	7,0	4,99
8,0	2,0	4,05	2,0	8,0	5,23
7,0	3,0	4,27	1,5	8,5	5,37
6,0	4,0	4,45	1,0	9,0	5,57
5,0	5,0	4,63	0,5	9,5	5,89

4. Soluciones reguladoras para pH 2,2 - 8,0 (McIlvaine, 1921)

20 ml de una mezcla de X de Na_2 HPO 0,2 *M* e Y ml de ácido átrico 0,1 *M*

Na_2HPO_4 X ml	ácido cítrico y ml	pH	Na_2HPO_4 x ml	ácido cítrico y ml	pH
0,40	19,60	2,2	10,72	9,28	5,2
1,24	18,76	2,4	11,15	8,85	5,4
2,18	17,82	2,6	11,60	8,40	5,6
3,17	16,85	2,8	12,09	7,91	5,8
4,11	15,89	3,0	12,63	7,37	6,0
4,94	15,06	3,2	13,22	6,78	6,2
5,70	14,30	3,4	13,85	6,15	6,4
6,44	13,56	3,6	14,55	5,45	6,6
7,10	12,90	3,8	15,45	4,55	6,8
7,71	12,29	4,0	16,17	3,53	7,0
8,28	11,72	4,2	17,39	2,61	7,2
8,82	11,18	4,4	18,17	1,83	7,4
9,35	10,65	4,6	18,73	1,27	7,6
9,86	10,14	4,8	19,15	0,85	7,8
10,30	9,70	5,0	19,45	0,55	8,0

5. Soluciones reguladoras para pH 5,29 - 8,04 a 18°C (Sorensen, 1909 1912)

10 ml de una mezcla de X ml de Na HPO *M*/15 e Y ml de KH_2PO_4 *M*/15

Na_2HPO_4 X ml	KH_2PO_4	pH	Na_2HPO_4 X ml	KH_2PO_4	pH
0,25	9,75	5,29	5,0	5,0	6,81
0,5	9,5	5,59	6,0	4,0	6,38
1	9,0	5,91	7,0	3,0	7,17
2	8,0	6,24	8,0	2,0	7,38
3	7,0	6,47	9,0	1,0	7,73
4	6,0	6,64	9,5	0,5	8,04

6. Soluciones reguladoras para pH 2,2 - 3,8; 4,0 - 6,2; 5,8 - 8,0; 7,8 - 10,0, a 20°C (Clark and Lubs, 1916)

(A) *pH* 2,2-3,9. 50 ml de ftalato ácido de potasio 0,2 *M* *P* ml HCl 0,2 *M* diluído a 200 ml.
(B) *pH* 4,0-6,2. 50 ml de ftalato ácido de potasio 0,2 *M* Q ml NaOH 0,2 *M* diluído a 200 ml.
(C) *pH* 5,8-8,0. 50 ml de KH_2 PO_4 0,2 *M* *R* ml de Na OH 0,2 *M* diluído a 200 ml.
(D) *pH* 7,8-10,0. 50 ml de H_3 BO_3 0,2 *M* y KO1 * 0,2 *M* *S* ml Na OH 0,2 *M* diluído a 200 ml.

(A) *p*H 2,2-3,8		(B) *p*H 4,0-6,2		(C) *p*H 5,8-8,0		(D) *p*H 7,8-10,0	
P ml HCl	pH	*Q* ml Na OH	pH	*R* ml Na OH	pH	*S* ml Na OH	pH
46,60	2,2	0,40	4,0	3,66	5,8	2,65	7,8
39,60	2,4	3,65	4,2	5,64	6,0	4,00	8,0
33,00	2,6	7,35	4,4	8,55	6,2	5,90	8,2
26,50	2,8	12,00	4,6	12,60	6,4	8,55	8,4
20,40	3,0	17,50	4,8	17,74	6,6	12,00	8,6
14,80	3,2	23,65	5,0	23,60	6,8	16,40	8,8
9,95	3,4	29,75	5,2	29,54	7,0	21,40	9,0
6,00	3,6	35,25	5,4	34,90	7,2	26,70	9,2
2,65	3,8	39,70	5,6	39,34	7,4	32,00	9,4
—	—	43,10	5,8	42,74	7,6	36,85	9,6
—	—	45,40	6,0	45,17	7,8	40,80	9,8
—	—	47,00	6,2	46,85	8,0	43,90	10,0

Solución que contiene 12,369 g de H_3BO_3 y 11,911 g de KCl por litro.

7. Soluciones reguladoras para pH 6,80 - 9,60 a 25°C (Michaelis, 1930)

10 ml de la mezcla de *X* ml de dietilborhiturato de sodio 0,1 *M* e *y* ml de HO1 0,1 *M*

X ml Ca sal de Na	HCl Y ml	pH	Ca sal de Na *X* ml	HCl Y ml	pH
5,22	1,78	6,80	8,23	1,77	8,40
5,36	4,64	7,00	8,71	1,29	8,60
5,54	4,46	7,20	9,08	0,92	8,80
5,21	4,49	7,40	9,36	0,64	9,00
6,15	3,85	7,60	9,52	0,48	9,20
6,62	3,38	7,80	9,74	0,26	9,40
7,16	2,84	8,00	9,85	0,15	9,60

* Esta solución contiene 12,360 g de H_2BO_4 y 14,911 g de KCl por litro.

8. Soluciones reguladoras para pH 8,45 - 12,77 a 24°C (Sörensen-Walbum, 1920)

10 ml de la mezcla de *X* de glicina 0,1 M NaCl 0,1 *M* e Y ml de NaOH 0,1 *M*

X ml Glicina NaCl	Y ml Na OH	pH	*X* ml Glicina NaCl	Y ml Na OH	pH
9,5	0,5	8,45	5,0	5,0	11,14
9,0	1,0	8,79	4,9	5,1	11,39
8,0	2,0	9,22	4,5	5,5	11,92
7,0	3,0	9,56	4,0	6,0	12,21
6,0	4,0	9,98	3,0	7,0	12,48
5,5	4,5	10,32	2,0	8,0	12,66
5,1	4,9	10,90	1,0	9,0	12,77

Es una solución que contiene 7,505 g de glicina 5,85 g de Na Cl por litro.

9. Soluciones reguladas para pH 1,40 - 2,20; 2,30 - 3,30; 2,90 - 4,10; 3,40 - 5,20; 4,80 - 6,20, a 25°C (German and Vogel, 1937)

*p*H 1,40-2,20. *X* ml de ácido p-toluensulfónico monohidrato 0,1 M (19,012 g por litro) e Y ml de p-toluensulfonato de sodio 0,1 *M* (19,406 g por litro) diluído a 100,0 ml

X ml	Y ml	pH	*X* ml	Y ml	pH
48,9	1,1	1,40	36,8	13,2	1,90
37,2	12,8	1,50	40,0	10,0	2,00
27,4	22,6	1,60	42,4	7,6	2,10
19,0	31,0	1,70	45,6	4,4	2,20
16,6	33,4	1,80	—	—	—

*p*H 2,30-3,30.
X ml de ácido p-toluensulfónico monohidrato 0,01 *M* (1,9012 g por litro) e Y ml de p-toluensulfonato de sdi 0,01 *M* (19,046 g por litro) diluído a 100,0 ml.

X ml	Y ml	pH	*X* ml	Y ml	pH
50,0	0,0	2,30	12,4	37,6	2,90
42,2	5,8	2,40	10,0	10,0	3,00
35,8	14,2	2,50	8,0	42,0	3,10
27,6	22,4	2,60	6,2	43,8	3,20
21,2	28,8	2,70	5,0	45,0	3,30
18,5	31,5	2,80	—	—	—

*p*H 2,90-410. *X* ml de ácido furoico o piromúcico 0,01 0,01 *M* (1,1203 g por litro) e Y ml de furoato de sodio 0,01 *M* (1,3403 g por litro) diluido a 100,0 ml.

X ml	Y ml	pH	*X* ml	Y ml	pH
45,2	4,8	2,90	14,8	35,2	3,60
39,6	10,4	3,00	12,3	37,7	3,70
34,0	16,0	3,10	10,1	39,9	3,80
28,4	21,6	3,20	8,4	41,6	3,90
24,8	25,2	3,30	6,7	43,3	4,00
21,4	28,6	3,40	5,4	44,6	4,10
18,0	32,0	3,50	—	—	—

X ml ácido fenilacético 0,01 *M* (1,3606 g por litro) e Y ml de fenilacetato de sodio 0,01 *M* (1,380 g por litro diluido a 100,0 ml.
*p*H 2,40-5,20

X ml	Y ml	pH	*X* ml	Y ml	pH
48,7	1,3	3,40	22,0	28,0	4,40
46,6	3,4	3,50	19,4	30,6	4,50
44,4	5,6	3,60	16,9	33,1	4,60
42,2	7,8	3,70	14,4	35,6	4,70
39,9	10,1	3,80	12,1	37,9	4,80
37,2	12,6	3,90	10,2	39,8	4,90
34,4	15,6	4,00	8,6	41,4	5,00
30,8	19,2	4,10	7,2	42,8	5,10
28,0	22,0	4,20	5,7	44,3	5,20
25,1	24,9	4,30	—	—	—

*p*H 4,80-6,20
X ml de succinato ácido de sodio 0,01 *M* (0,5903 g de ácido succínico 0,8102 g de succinato disódico por litro) e Y ml de sucinato disódico 0,01 *M* (1,6203 g por litro diluido a 100,0 ml.

X ml	Y ml	*p* ml	*X* ml	Y ml	pH
48,8	1,2	4,80	21,0	29,0	5,60
46,9	3,1	4,90	17,6	32,4	5,70
44,4	5,6	5,00	14,7	35,3	5,80
40,4	9,6	5,10	12,0	38,0	5,90
36,2	13,8	5,20	9,9	40,1	6,00
32,6	17,4	5,30	7,8	42,2	6,10
28,6	21,4	5,40	5,6	44,4	6,20
24,7	25,3	5,50	—	—	

10. Soluciones reguladas para pH 2,6 - 12,0 a 18°C - Solución reguladora universal (Johnson and Lindsey, 1939)

Una mezcla de 6,0008 g de ácido cítrico p.a., 3,893 g de fosfato monopotásico p.a., 1,769 g de ácido bórico p.a. y 5,266 g de ácido dictilbarbitúrico puro, se disuelve en agua y se diluye a 1 litro. Los pH a 18° C de mezclas de 100 ml de la solución anterior con *X* ml de solución de hidróxido de sodio 0,2 *N* (libre de carbonato) se dan en la tabla siguiente.

X ml	pH	*X* ml	pH	*X* ml	pH
2,0	2,6	36,5	5,8	72,7	9,0
4,3	2,8	38,9	6,0	74,0	9,2
6,4	3,0	41,2	6,2	75,9	9,4
8,3	3,2	43,5	6,4	77,6	9,6
10,1	3,4	46,0	6,6	79,3	9,8
11,8	3,6	48,3	6,8	80,8	10,0
13,7	3,8	50,6	7,0	82,0	10,2
15,5	4,0	52,9	7,2	82,9	10,4
17,6	4,2	55,8	7,4	83,9	10,6
19,9	4,4	58,6	7,6	84,9	10,8
22,4	4,6	61,7	7,8	86,0	11,0
24,8	4,8	63,7	8,0	87,7	11,2
27,1	5,0	65,6	8,2	89,7	11,4
29,5	5,2	67,5	8,4	92,0	11,6
31,8	5,4	69,3	8,6	95,0	11,8
34,2	5,6	71,0	8,8	99,6	12,0

A.11. COMPARACIÓN DE UNIDADES DEL SISTEMA MÉTRICO DECIMAL CON LAS DE OTROS SISTEMAS

Sistema métrico decimal. — La unidad primaria de *longitud* es el *metro* (m), que es la distancia, *en condiciones normales*, entre dos líneas grabadas sobre un patrón que se conserva en el "Bureau International des Poids et Mesures", Sèvres, France.

La unidad primaria de *peso* es el *kilogramo* (kg), que es la masa de un patrón que se conserva en el mismo lugar que el metro patrón.

La unidad primaria de *capacidad* es el *litro* (l), que es el volumen ocupado por un kilogramo de agua pura a 4° C y a una presión de 760 mm de mercurio (ver Sección II, 17).

El *mililitro* (ml) es la milésima parte de un litro. Un mililitro es aproximadamente, igual a un centímetro cúbico (cc o cm^3).

$$1000 \text{ ml} = 1000{,}028 \text{ cm}^3$$

Se ha reconsiderado recientemente la definición del litro (ver *Chemical and Engineering News*, 1949, *27*, 2996 y *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1949, *46*, 86) habiéndose establecido como igual a un decímetro cúbico (dm^3). Si esta nueva definición se acepta, el mililitro (ml) sería idéntico al centímetro cúbico (cm^3).

Unidades de longitud

1 milímetro (mm)	= 0,03937 pulgada	1 pulgada	= 25,400 mm
1 centímetro (cm)	= 0,3937 pulgada	1 pulgada	= 2,5400 cm
1 metro (m)	= 39,370 pulgada	1 pie	= 304,801 mm
1 metro	= 3,2808 pie	1 pie	= 0,30480 m
1 kilómetro (km)	= 1093,61 yardas	1 yarda	= 0,91440 m
1 kilómetro	= 0,62137 milla	1 milla	= 1,60934 km

Unidades de área

1 mm^2	= 0,001550 pulgada^2	1 pulgada^2	= 645,16 mm^2
1 cm^2	= 0,1550 pulgada^2	1 pulgada^2	= 6,4516 cm^2
1 m^2	= 1550,0 pulgadas^2	1 pie^2	= 929,03 cm^2
1 m^2	= 10,7638 pie^2	1 pie^2	= 0,09290 m^2
1 m^2	= 1,1960 yardas^2	1 yarda^2	= 0,83613 m^2
1 km^2	= 0,38610 milla^2	1 acre^2	= 0,40469 m^2
1 hectárea	= 2,4710 acres	1 milla^2	= 2,5900 km^2

Unidades de volumen

1 mm^3	= 0,00006102 pulgada^3	1 pulgada^3	= 16387 mm^3
1 cm^3	= 0,061024 pulgada^3	1 pulgada^3	= 16,387 cm^3
1 m^3	= 61024 pulgadas^3	1 pie^3	= 0,028317 m^3
1 m^3	= 35,3144 pie^3	1 pie^3	= 28,317 litros
1 m^3	= 1,3079 yarda^3	1 yarda^3	= 0,7645 m^3

Medidas de capacidad para líquidos

Unidades imperiales o británicas

1 gilla (*gill*)	= 1 142,06 ml	1 litro	= 7,0392 gillas
1 pinta = 4 gillas	= 568,25 ml	1 litro	= 1,7598 pinta
1 cuarto = 2 pintas	= 1,13649 litros	1 litro	= 0,8800 cuarto
1 gabón = 4 cuartos	= 4,54596 litros	1 litro	= 0,22000 galón

Unidades farmacéuticas, británicas

(Para líquidos)

1 mínimo	=		0,059192 ml
1 escrúpulo líquido (*fluid scruple*)	= 20	mínimos	= 1,1838 ml
1 dracma líquido (*fluid drachm*)	= 3	escrúpulos	= 3,5515 ml
1 onza líquido (*fluid ounce*)	= 8	dracmas	= 28.412 ml
1 pinta	= 20	onzas	= 568,25 ml
1 galón	= 8	pintas	= 4,54596 litros

1 litro	= 16894,1 mínimos
1 litro	= 281,57 dracmas (líquido)
1 litro	= 35,196 onzas (líquido)

Unidades empleadas en Estados Unidos de N. A.

1 gilla		= 118,292 ml
1 pinta	= 4 gillas	= 437,167 ml
1 cuarto	= 2 pintas	= 0,94633 litro
1 galón	= 4 cuartos	= 3,78533 litros

1 litro	= 8,4537 gillas
1 litro	= 2,1134 pintas
1 litro	= 0,26418 galón

Unidades farmacéuticas empleadas en E. U. de N. A.

(Para líquidos)

1 mínimo		= 0,06161 ml
1 dracma (líquido)	= 60 mínimos	= 3,69661 ml
1 onza (líquido)	= 8 dracmas	= 29,5729 ml
1 pinta	= 16 onzas	= 473,167 ml
1 galón	= 8 pintas	= 3,78533 litros

Unidades de masa

Pesos "avoirdupois"

1 grano			= 64,799 mg
1 dracma	= 27,3437 granos		= 1,77185 g
1 onza	= 16 dracmas	= 437,5 granos	= 28,34954 g
1 libra	= 16 onzas	= 7000 granos	= 453.5956 g
1 piedra (*stone*)	= 14 libras		= 6,35030 kg
1 cuarto	= 28 libras		= 12,70059 kg
1 centena (*hundredweight*)	= 112 libras		= 50,80238 kg

1 gramo		= 15,4325 granos
1 decagramo	= 10 gramos	= 4,64383 dracmas
1 hectogramo	= 100 gramos	= 3,52739 onzas
1 kilogramo	= 1000 gramos	= 2,204621 libras
1 miriagramo	= 10 kilogramos	= 22,04621 libras
1 quintal	= 100 kilogramos	= 1,98641 centenas
1 millar (*millier*)	= 1 ton. métrica = 1000 kilogramos	= 0,9842059 toneladas

Pesas "troy"

1 grano			= 64,799 mg
1 quilate (*carat*)		= 4 granos	= 0,25920 g
1 escrúpulo (*pennyweight*) *d w t*	= 6 quilates	= 24 granos	= 1,29598 g
1 onza	= 20 escrúpulos	= 480 granos	= 31,1035 g
1 libra	= 12 onzas	= 5760 granos	= 373,2418 g

1 gramo = 15.4323 granos
1 gramo = 3,858 quilates
1 gramo = 0,643 escrúpulos
1 gramo = 0,03215 onza

PESOS PARA USO FARMACÉUTICO

1 grano			= 64,799 mg
1 escrúpulo	= 20 granos		1,29598 g
1 dracma	= 3 escrúpulos		= 3,88794 g
1 onza	= 8 dracmas	= 480 granos	= 31,1035 g
1 libra	= 12 onzas		= 373,2418 g

1 gramo (g) = 15,4323 granos
1 gramo (g) = 0,7716 escrúpulos
1 gramo (g) = 0,2572 dracma
1 gramo (g) = 0,03215 onza

N. del T. — El sistema de pesas "avoirdupois" se emplea en los países de habla inglesa para todos los artículos de comercio o de consumo, excepto para piedras precisas, metales nobles y drogas. El sistema de pesas "troy" se emplea para piedras preciosas y metales nobles. Para el caso, se puede consultar el capítulo sobre Medida y Unidades (Measures and Units — Fundamental Standards) en *Handbook of Chemistry and Physics*, Editor Charles D. Hodgman.

A, 12. CALIBRE DE ALAMBRE I. S. W. G. EN MILÍMETROS Y EN PULGADAS

(*Imperial or British Standards Wire Ganges*)

Número	*Pulgada*	*Milímetros*	*Número*	*Pulgada*	*Milímetro*
00000000	—	—	22	0,028	0,711
0000000	0,500	12,700	23	0,024	0,610
000000	0,414	11,786	24	0,022	0,559
00000	0,432	10,973	25	0,020	0,508
0000	0,400	10,160	26	0,018	0,457
000	0,372	9,449	27	0,0164	0,416
00	0,348	8,839	28	0,0148	0,376
0	0,324	8,230	29	0,0136	0,345
1	0,300	7,620	30	0,0124	0,315
2	0,276	7,010	31	0,0116	0,295
3	0,252	6,401	32	0,0108	0,274
4	0,232	5,893	33	0,0100	0,254
5	0,212	5,385	34	0,0092	0,233
6	0,192	4,877	35	0,0084	0,213

Número	Pulgada	Milímetros	Número	Pulgada	Milímetro
7	0,176	4,470	36	0,0076	0,193
8	0,160	4,064	37	0,0068	0,172
9	0,144	3,658	38	0,0060	0,152
10	0,128	3,251	39	0,0052	0,132
11	0,116	2,946	40	0,0048	0,122
12	0,104	2,642	41	0,0044	0,112
13	0,092	2,337	42	0,0040	0,102
14	0,080	2,032	43	0,0036	0,091
15	0,072	1,829	44	0,0032	0,081
16	0,064	1,626	45	0,0028	0,071
17	0,056	1,422	46	0,0024	0,061
18	0,048	1,219	47	0,0020	0,051
19	0,040	1,016	48	0,0016	0,041
20	0,036	0,914	49	0,0012	0,030
21	0,032	0,813	50	0,0010	0,025

A, 13. ALFABETO GRIEGO

Letra griega		Nombre griego y equivalente español		Letra griega		Nombre griego y equivalente español	
Α	α	alfa	a	Ν	ν	nu	n
Β	β	beta	b	Ξ	ξ	ksi	x
Γ	γ	gamma	g	Ο	ο	omicron	o
Δ	δ	delta	d	Π	π	pi	p
Ε	ε	epsilon	e	Ρ	ρ	ro	r
Ζ	ζ	zeta	z	Σ	σ, ς	sigma	s
Η	η	eta	e	Τ	τ	tau	t
Θ	θ	theta	th	Υ	υ	upsilon	u
Ι	ι	iota	i	Φ	φ	fi	f
Κ	κ	kappa	k	Χ	χ	ji (khi)	ph
Λ	λ	lambda	l	Ψ	ψ	psi	ps
Μ	μ	mu	m	Ω	ω	omega	ó

A, 14. PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS DE QUíMICA ANALíTICA CUANTITATIVA. CURSO MEDIO

Se sugiere el siguiente programa para un curso de análisis inorgánico cuantitativo. Las prácticas que llevan un asterisco * son optativas.

(I) Preparación de ácido clorhídrico *ca*. 0,1 *N* (sección III, 4) y valoración, (*a*) con carbonato de sodio anhidro (mé-

todo de la nota 1 en la sección III, 4 A) o (*b*) con bórax (método de la nota 1 en la sección III, 4 B).

(II) Preparación de una solución de hidróxido de sodio *ca*. 0,1 *N* (sección III, 5; técnica A) y valoración (*a*) con ácido clorhídrico *ca* 0,1 *N* (sección III, 6; técnica A); (*b*) con ftalato ácido de potasio (sección III, 6; técnica B); o (*c*) con ácido succínico.

(III) Determinación de Na_2CO_3 en "soda para lavar" (carbonato de sodio cristalizado) con ácido clorhídrico valorado (sección III, 9).

(IV) Determinación de la concentración del ácido acético glacial con solución valorada de hidróxido de sodio (sección III, 9).

(V) * Determinación de H_2SO_4 en ácido sulfúrico concentrado con solución valorada de hidróxido de sodio (sección III, 11).

(VI) Análisis de "soda cáustica comercial" (mezcla de hidróxido y carbonato), (sección III, 14; técnica B).

(VII) Determinación de $Na_2B_4O_7$ en un bórax (sección III, 17; titulación con ácido valorado e indicador solamente.

(VIII) Determinación de NH_3 en cloruro de amonio (sección III, 18; método indirecto).

DETERMINACIONES CON SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO

(I) Preparación de permanganato de potasio 0,1 *N* (sección III, 47).

(II) Valoración de la solución de permanganato de potasio: (*a*) con óxido arsenioso (sección III, 48 A; nota 1), (*b*) con oxalato de sodio (sección III, 48 B; nota 1), o (*c*) con ferrocianuro de potasio anhidro (sección III, .8, técnica D).

(III) Determinación de hierro en sulfato ferroso cristalizado (sección III, 50).

(IV) Determinación de hierro en sulfato amónico férrico (sección III, 52; reducción con cloruro estannoso como en la sección III, 51 A).

(V) * Determinación de hierro total en un mineral de hierro (sección III, 53; reducción con cloruro estannoso como en la sección III, 51 A).

(VI) Determinación de H_2O_2 en agua oxigenada (sección III, 55).

(VII) Determinación de calcio en carbonato de calcio (sección III, 54).

(VIII) Determinación de MnO_2 en pirolusita (sección III, 57; técnica B).

(IX) * Determinación de KNO_2 en nitrito de potasio comercial (sección III, 58).

DETERMINACIONES CON SOLUCIÓN DE DICROMATO DE POTASIO

(I) Preparación de dicromato de potasio 0,1 *N* (sección III, 64).

(II) Valoración de la solución de dicromato de potasio con hierro puro (sección III, 65).

(III) Determinación de hierro en sulfato ferroso o sulfato amónico ferroso cristalizado (sección III, 66); indicador: difenilamina sulfonato de sodio o ácido *N* - fenilantranílico.

(IV) Determinación de hierro en sulfato amónico férrico (sección III, 67).

(V) * Determinación de hierro total en un mineral de hierro (sección III, 68).

(VI) * Determinación de cromo en alumbre de cromo (sección III, 70).

YODIMETRÍA Y YODOMETRÍA

(I) Preparación de una solución de tiosulfato de sodio *ca*. 0,1 *N* (sección III, 101).

(II) Valoración de la solución de tiosulfato: (*a*) con solución valorada de yodato de potasio (sección III, 102 A; nota 1), o (*b*) con solución valorada de dicromato de potasio (sección III, 102 D).

(III) Preparación de una solución de yodo *ca*. 0,1 *N* (sección III, 103; método O).

(IV) Valoración de la solución de yodo: (*a*) con óxido arsenioso puro (sección III, 104 A), (*b*) con solución de tiosulfato de sodio (sección III, 104 B).

(V) Determinación de cobre en sulfato de cobre cristalizado (sección III, 105).

(VI) Determinación de MnO_2 en pirolusita (sección III, 107).

(VII) Determinación de H_2O_2 en agua oxigenada (sección III, 110).

(VIII) Determinación de cloro activo en clorógenos: (*a*) método yodométrico (sección III, 111; técnica A), o (*b*) método del arsenito (sección III, 111; técnica B).

(IX) Determinación de antimonio en tártaro emético (sección III, 113).

(X) * Determinación de estaño en cloruro estannoso cristalizado (sección III, 116; técnica A).

(XI) * Determinación de la pureza de sulfito de sodio cristalizado (sección III, 118).

(XII) * Determinación de H_2S en solución acuosa (sección III, 119).

TITULACIONES POR PRECIPITACIÓN

Con soluciones valoradas de nitrato de plata y de tiocianato de amonio.

(I) Preparación de una solución de nitrato de plata *ca*. 0,1 *N* (sección III, 22; técnica B).

(II) Valoración de la solución de nitrato de plata con solución valorada de cloruro de amonio: (*a*) empleando cromato de potasio como indicador, método de Mohr (sección III, 23 A), (*b*) empleando fluoresceína como indicador, método de Fajan (sección III, 23 B).

(III) * Análisis de una mezcla de cloruro y bromuro de potasio (sección III, 30).

(IV) Preparación de una solución de tiocianato de amonio (sección III, 31).

(V) Valoración de la solución de tiocianato de amonio con solución valorada de nitrato de plata por el método de Volhard (sección III, 31).

(VI) * Determinación de plata en una aleación de plata (sección III, 32).

(VII) Determinación de HCl en ácido clorhídrico concentrado (sección III, 33).

(VIII) * Determinación de KCN en cianuro de potasio comercial (sección III, 41; técnica A).

ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

(I) * Determinación de agua de cristalización en cloruro de sodio cristalizado (sección IV, 4).

(II) * Determinación de cloruro en cloruro de sodio (sección IV, 5).

(III) * Determinación de sulfato en sulfato de potasio (sección IV, 6; [1] método del papel de filtro).

A, 15. PROGRAMA DE TRABAJOS PRÁCTICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA. CURSO SUPERIOR

El programa que se da a continnuación se propone para un curso superior de Química Analítica Cuantitativa. Las prácticas marcadas con un asterisco * son más dificultosas y se pueden dar como optativas.

Naturalmente, un estudiante no tiene tiempo como para todas las prácticas que indican, pues se ha dado un número suficiente grande para permitir una elección a discreción del profesor.

ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

Acidimetría y alcalimetría

(I) Calibración de pesas (sección II, 8).

(II) Calibración de aparatos volumétricos:

(a) matraces aforados de 250 ml, 500 ml, 1000 ml (sección II,20);

(b) pipetas de 10 ml, 25 ml, 50 ml (sección II, 21);

(c) bureta (sección II, 22).

(III) Preparación de ácido clorhídrico 0,1 *N* (sección III, 3 ó III, 4).

Valoración con:

(*a*) bórax (sección III, 4 B);

(*b*) carbonato de sodio anhidro (sección III, 4 A).

(IV) Preparación de hidróxido de sodio 0,1 *N* (sección III, 5; técnica A).

Valoración con:

(*a*) ácido clorhídrico 0,1 *N* (sección III, 6); técnica A);

(*b*) ftalato ácido de potasio (sección III, 6; técnica B)

(V) Determinación de la concentración de ácido acético glacial (sección III, 10).

(VI) Determinación de NH_3 en una sal de amonio (sección III, 18; método directo) o bien de $NaNO_3$ en el nitro de Chile (sección III, 19).

(VII) Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl (sección III, 20).

(VIII) Determinación de níquel con sulfato de diciandamidina (sección IV, 32 D).

TITULACIONES POR PRECIPITACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS

(1) Preparación y valoración de nitrato de plata 0,1 *N* (ó de 0,05 *N*) (sección III, 22 y sección III, 23 A y B).

(II) Determinación de cloruro en cloruro de bario dihidrato p. a. (sección III, 24).

(III) Determinación de bromuro en bromuro de potasio p. a. (sección III, 25; indicador: eosina).

(IV) Determinación de yoduro en yoduro de potasio p. a. (sección III, 26; diyodurodimetilfluoresceina como indicador).

(V) Determinación de cloruro y yoduro en una mezcla (sección III, 29 A).

(VI) Preparación y valoración de tiocianato de amonio 0,1 *N* (sección III, 31).

(VII) Determinación de bromuro en bromuro de potasio p. a. (sección III, 34; método de Volhard).

(VIII) Determinación de clorato en clorato de potasio p. a.

Nota: Se reduce el clorato con solución de sulfato ferroso, sección IV, 58, se agrega un volumen conocido, en exceso, de nitrato de plata 0,1 *N* y se coagula el cloruro de plata calentando y agitando. Se enfría, se filtra y se lava con tiocianato de amonio valorado 0,1 *N* empleando alumbre férrico como indicador y, de esta manera, se determina el exceso de nitrato de plata 0,1 *N*.

OXIDACIONES CON PERMANGANATO DE POTASIO

(I) Preparación de permanganato de potasio 0,1 *N* y valoración con:

- (*a*) óxido arsenioso (sección III, 48; técnica A);
- (*b*) oxalato de sodio (sección III, 48; técnica B);
- (*c*) ferrocianuro de potasio anhidro (sección III, 48; técnica D).

(II) Determinación de hierro total en un mineral (sección III, 53).

- (*a*) cloruro estannoso;

Reducción con:

- (*b*) el reductor de Jones (sección III, 51).

(III) Determinación de manganeso en acero por el método del bismutato (sección III, 60).

(IV) Determinación de calcio en carbonato de calcio p. a. (sección III, 155; método de la hidrólisis de la urea).

OXIDACIONES CON DICROMATO DE POTASIO

(I) Preparación de dicromato de potasio 0,1 N (sección III, 64).

(II) Determinación de hierro ferroso y férrico en un mineral (sección III, 69).

(III) Determinación de cromo en cromita (sección III, 71)

OXIDACIONES CON SULFATO CÉRICO

(I) Preparación de sulfato cérico 0,1 N (sección III, 74; método A).

(II) Valoración con:

- (*a*) óxido arsenioso (sección III, 75; método A).
- (*b*) ferrocianuro de potasio anhidro (sección III, 75; método D).

(III) Determinación de hierro en un mineral (sección III, 77; reducción con cloruro estannoso).

YODIMETRÍA Y YODOMETRÍA

Determinaciones con tiosulfato de sodio

(I) Preparación de tiosulfato de sodio 0,1 N (sección III, 101) y valoración con:

- (*a*) yodato de potasio (sección III, 102 A);
- (*b*) cobre puro (sección III, 102 D).

(II) Determinación de cobre en un mineral (sección III, 106).

(III) Determinación de dióxido de manganeso en pirolusita (sección III, 107).

(IV) Preparación de yodo 0,1 N (sección III, 103) y valoración con:

- (*a*) óxido *arsenioso* (sección III, 104 A);
- (*b*) tiosulfato de sodio 0,1 N (sección III, 104 B);
- (*c*) tiosulfato de sodio anhidro (secc. III, 104 C).

(V) Determinación de antimonio en tártaro emético (sección III, 113).

(VI) * Determinación de antimonio y estaño en una aleación para tipos de imprenta (sección III, 117).

Oxidaciones con yodato de potasio

(I) Preparación de yodato de potasio 0,1 N (0,025 M) (sección III, 123).

(II) Determinación de yodo en yoduro de potasio (sección III, 124).
(III) Determinación de arsénico en óxido arsenioso comercial (sección III, 125).
(IV) Determinación de cobre en sulfato de cobre pentahidrato (sección III, 126).
(V) Determinación de mercurio en cloruro mercúrico sección III, 127).
(VI) * Determinación de estaño en cloruro estannoso hidratado (sección III, 128).
(VII) * Determinación de la pureza de sulfato de hidrazina (sección III, 131).
(VIII) Valoración de una solución de un ácido fuerte (sección III, 99).

Oxidaciones con bromato de potasio

(I) Preparación de bromato de potasio 0,1 *N* (sección III, 136).
(II) Determinación de antimonio en tártaro emético (sección III, 137; con indicador interno).
(III) Determinación de aluminio en alumbre de potasio *via* oxinato (sección III, 138).

ANALISIS GRAVIMÉTRICO

(I) Determinación de cloruro en cloruro de potasio como $Ag\,Cl$ (sección IV, 5).
(II) Determinación de sulfato en sulfato de potasio como $Ba\,SO_4$ (sección IV, 6 [1], método del papel de filtro y también, precipitación en presencia de agar agar).
(III) * Determinación de azufre en piritas de hierro (sección IV, 7; método B).
(IV) Determinación de hierro en sulfato amónico ferroso como $Fe_2\,O_3$ (sección IV, 8; úsese el crisol de sílice o el crisol de Main-Smith, sección II, 36).
(V) * Determinación de aluminio en alumbre de potasio como $Al_2\,O_3$ (sección IV, 29 C; métodos del benzoato básico y del oxinato, sección IV, 29 D).
(VI) Determinación de calcio en carbonato de calcio como $Ca\,CO_3$ *vía* $Ca\,C_2\,O_4$ (sección IV, 10).
(VII) Determinación de magnesio en sulfato de magnesio heptahidrato como $Mg\,NH_4\,PO_4 \,.\, 6\,H_2\,O$ y como $Mg_2\,P_2\,O_7$ (sección IV, 11).
(VIII) Determinación de níquel en sulfato de amonio y níquel y en acero, como níquel dimetilglioxina (sección IV, 12).

(IX) Determinación de plomo en nitrato de plomo, como $Pb Cr O_4$ (sección IV, 14 B).

(X) * Determinación de mercuri en cloruro mercúrico como $Hg [Zn (S C N)_4]$ (sección IV, 19 A).

(XI) Determinación de cobre en sulfato de cobre pentahidrato como $Cu S C N$ (sección IV, 19 A).

(XII) * Determinación de hierro en alumbre de hierro con cupferrón (sección IV, 31 B).

(XIII) * Determinación de cobalto con α-nitroso-β-naftol (sección IV, 32 A) o como antranilato de cobalto (sección IV, 32 B).

(XIV) Determinación de cinc en sulfato de cinc heptahidrato como $Zn NH_4 PO_4$ (sección IV, 34 A).

(XV) Determinación de manganeso en permanganato de potasio como $Mn_2 P_2 O_7$ (sección IV, 35).

(XVI) * Determinación de potasio en cloruro de potasio como $K_2 Na [Co (NO_2)_6] H_2 O$ (sección IV, 48 D; técnica B).

(XVII) * Determinación de sílice en un silicato soluble y en un silicato insoluble (sección IV, 70).

(XVIII) Determinación de carbonato en carbonato de calcio o en caliza (sección IV, 76; método directo).

Determinaciones electrolíticas

(I) Determinación de cobre en sulfato de cobre pentohidrato (sección IV, 78).

(II) Determinación de plomo en nitrato de plomo (sección IV, 79).

(III) Determinación de níquel en acero (sección IV, 81).

(IV) * Determinación de cinc en óxido de cinc (sección IV, 84).

(V) * Separación de cobre y níquel (sección IV, 86).

(VI) Determinación de cobre empleando potencial catódico regulado (sección IV, 89).

Separaciones gravimétricas simples

(I) Hierro y aluminio (Fe como $Fe_2 O_3$, Al como $Al_2 O_3$: sección IV, 90 A).

(II) Níquel y cinc (Ni como níquel dimetilglioxima, Zn como $Zn NH_4 P O_4$; sección IV, 90 D).

(III) * Calcio y magnesio (ca como $Ca Mo O_4$, Mg como $Mg NH_4 PO_4 . 6 H_2 O$; sección IV, 90 E).

(IV) * Calcio y estroncio (sección IV, 90 G).

(V) * Sodio y potasio (K como $K Cl O_4$, Na por diferencia; sección IV, 90 I).

Análisis de materiales complejos

(I) Latón (Sn como Sn O_2; Cu como Cu S C N, Pb como Pb SO_4, Zn como Zn NH_4 PO_4; sección IV, 91).

(II) Soldadura (Sn como Sn O_2, Pb como Pb SO_4; sección IV, 94).

(III) Aleación de plata para monedas (Ag como Ag Cl, Cu como Cu S C N, Ni como níquel dimetilglioxima, Zn como Zn NH_4 PO_4; sección IV, 95).

(IV) * Una aleación de aluminio (sección IV, 97).

(V) Dolonita (residuo más sílice, óxidos precipitables por amoníaco ($Fe_2 O_3 + Al_2 O_3$), Ca como Ca CO_3, Mg como Mg NH_4 $PO_4 . 6 H_2 O$, CO_2 por método directo; sección IV, 98).

(VI) * Feldespato (sección IV, 99).

(VIII) * Cemento Portland (sección IV, 100).

Análisis colorimétricos

(I) Determinación de amoníaco con el reacitivo de Nessler (sección V, 11).

(II) Determinación de hierro (sección V, 11; métodos del tiocianato y de la *O*-fenantrolina).

(III) Determinación de manganeso en acero (sección V, 14).

(IV) * Determinación de cromo níquel en acero (sección V, 20).

(V) * Determinación de níquel en acero (sección V, 20).

(VI) Determinación de plomo en ácido tartárico comercial (sección V, 25).

(VII) * Determinación de sulfato (sección V, 30).

Titulaciones potenciométricas

(I) Titulación de ácido acético 0,1 *N* con hidróxido de sodio 0,1 *N* (sección VI, 7).

(II) Titulación de una solución de yoduro con permanganato de potasio 0,1 *N* (sección VI, 7).

(III) Titulación de una solución de cloruro con nitrato de plata 0,1 *N* (sección VI, 7).

(IV) Titulación de tiosulfato de sodio 0,1 *N* con yodo 0,1 *N* (sección VI, 7).

(V) Valoración de solución de tiosulfato de sodio con dicromato de potasio 0,1 *N* (sección VI, 8).

(VI) Determinación de cobre (sección VI, 10).

(VII) Determinación de manganeso (sección VI, 12).

(VIII) Determinación de cobalto (sección VI, 13).

Titulaciones conductimétricas

(1) Titulación de ácido clorhídrico 0,01 *N* con hidróxido de sodio 0,1 *N* (sección VII, 4).

(II) Titulación de ácido sulfúrico 0,01 *N* con hidróxido de amonio 0,1 *N* (sección VII, 4).

(III) Titulación de ácido acético 0,01 *N* con hidróxido de sodio 0,1 *N* (sección VII, 4).

(IV) Titulación de ácido acético 0,01 *N* con hidróxido de amonio 0,1 *N* (sección VII, 4).

(V) Titulación de una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte (sección VII, 4).

(VI) Titulación de nitrato de plata 0,01 *N* con cloruro de potasio *N* (sección VII, 4).

POLAROGRAFÍA

(I) Determinación del potencial de media onda del ion cadmio en solución de cloruro de potasio *N* (sección VIII, 9).

(II) Determinación de los potenicales de media onda de los iones, cinc y manganeso en solución de cloruro de potasio *N* (sección VIII, 10).

(III) Determinación de cadmio en solución (sección VIII, 11).

(IV) Determinación de magnesio con *8*-hidroxiquinolina (sección VIII, 12).

Titulaciones amperométricas

(I) Determinación de plomo con solución valorada de dicromato de potasio (sección IX, 3).

(II) Determinación de sulfato con solución valorada de nitrato de plomo (sección IX, 4).

(III) Determinación de níquel con dimetilglioxima (sección IX, 5).

ANÁLISIS DE GASES

(I) * Determinación de oxígeno en el aire (sección X, 9).

(II) Análisis de gas de alumbrado con la bureta de Bunti (sección X, 6 B).

(III) * Análisis de gas de alumbrado con el aparato de Orsat (sección X, 6 C).

(IV) Análisis de gas de alumbrado con el aparato de Ambler (sección X, 6 D).

(V) Determinación de nitrato con el nitrómetro de Lunge (sección X, 11).

(VI) ⁎ Determinación de peróxido de hidrógeno (sección X, 12).

(VII) ⁎ Evaluación de pirolusita (sección X, 15).

(VIII) Evaluación de polvo de cinc (sección X, 15).

(IX) Determinación de amoníaco en una sal de amonio (sección X, 16).

A, 16. SOLUCIONES SATURADAS DE ALGUNOS REACTIVOS A 20° C

Reactivo	Fórmula	peso específico	Molaridad	Para un litro de solución saturada se requiere:	
				Reactivo g	Agua ml
Carbonato de sodio anhid.	Na_2CO_3	1,178	1,97	209	869
Carbonato de sodio decahidratado	$Na_2CO_5.1OH_2O$	1,178	1,97	563	515
Cloruro de amonio	NH_4Cl	1,075	5,44	291	784
Cloruro de bario	$Ba\ Cl_2.2H_2O$	1,290	1,63	398	892
Cloruro de mercurio	$HgCl_2$	1,050	0,236	64	986
Cloruro de potasio	KCl	1,174	4,00	298	876
Cloruro de sodio	NaCl	1,197	5,40	316	881
Cromato de potasio	K_2CrO_4	1,396	3,00	583	858
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	1,077	0,39	115	962
Hidróxido de bario, anh.	$Ba(OH)_2$	1,037	0,228	39	998
Hidróx. de bario, octahi.	$Ba(OH).8H_2O$	1,037	0,228	72	965
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	1,000	0,022	1,6	1000
Hidróxido de potasio	KOH	1,540	14,50	813	727
Hidróxido de sodio	NaOH	1,539	20,07	803	736
Nitrato de amonio	$(NH_4)NO_3$	1,312	10,80	863	449
Oxalato de amonio	$(NH_4)C_2O_4 . H_2O$	1,030	0,295	48	982
Sulfato de amonio	$(NH_4)_2SO_4$	1,243	4,06	535	708

Las tablas de logaritmos de cinco cifras son tomadas de "The Chemiets Iear Bock" 1939, de E. Hope y se reproducen por licencia atenta de los editores Sres. Shervatt and Hughes, Timperley, Cheschir, England; una licencia atenta también fué otorgada por los Sres. G. Belland Sons Ltd., Portugal Street, London, W.C. 2, England de "Sajnosis of applicables Mathematics" de L. Silberstein y también por el Dr. A. Lange de su "Handbook of Chemistry" ind Edition 1937 (Handbook Publishers Inc., Sandusky Ohio U.S.A.).

A, 17. TABLA DE LOGARITMOS

(Mantisas de cuatro cifras)

											DIFERENCIA MEDIA								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	8	9	0
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	5	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	DIFERENCIA MEDIA								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

TABLA DE LOGARITMOS

(Mantisas de cinco cifras)

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	00	000	043	087	130	173	217	260	303	346	389	4	8	13	17	21	26	30	35	39
101		432	475	518	561	604	647	689	732	775	817	4	8	13	17	21	26	30	34	39
102		860	903	945	988	**030**	**072**	**115**	**157**	**199**	**242**	4	8	13	17	21	25	30	34	38
103	01	284	326	368	410	452	494	536	578	620	662	4	8	13	17	21	25	30	34	38
104		703	745	787	828	870	912	953	995	**036**	**078**	4	8	12	17	21	25	29	34	38
105	02	119	160	202	243	284	325	366	407	449	490	4	8	12	17	21	25	29	33	37
106		531	572	612	653	694	735	776	816	857	898	4	8	12	16	20	24	29	33	37
107		938	979	**019**	**060**	**100**	**141**	**181**	**222**	**262**	**302**	4	8	12	16	20	24	28	32	36
108	03	342	383	423	463	503	543	583	623	663	703	4	8	12	16	20	24	28	32	36
109		743	782	822	862	902	941	981	**021**	**060**	**100**	4	8	12	16	20	24	28	32	36
110	04	139	179	218	258	297	336	376	415	454	493	4	8	12	16	20	24	27	31	35
111		532	571	610	650	689	727	766	805	844	883	4	8	12	16	20	23	27	31	35
112		922	961	999	**038**	**077**	**115**	**154**	**192**	**231**	**269**	4	8	12	16	20	23	27	31	35
113	05	308	346	385	423	461	500	538	576	614	652	4	8	11	15	19	23	27	30	34
114		690	729	767	805	843	881	918	956	994	**032**	4	8	11	15	19	23	26	30	34
115	06	070	108	145	183	221	258	296	333	371	408	4	8	11	15	19	23	26	30	34
116		446	483	521	558	595	633	670	707	744	781	4	7	11	15	19	22	26	30	33
117		819	856	893	930	967	**004**	**041**	**078**	**115**	**151**	4	7	11	15	19	22	25	29	33
118	07	188	225	262	298	335	372	403	445	482	518	4	7	11	15	18	22	25	29	33
119		555	591	628	664	700	737	773	809	846	882	4	7	11	15	18	22	25	29	32
120		918	954	990	**027**	**063**	**099**	**135**	**171**	**207**	**243**	4	7	11	14	18	22	25	29	32
121	08	279	314	350	386	422	458	493	529	565	600	4	7	11	14	18	21	25	29	32
122		636	672	707	743	778	814	849	884	920	955	4	7	11	14	18	21	25	28	32
123		991	**025**	**061**	**096**	**132**	**167**	**202**	**237**	**272**	**307**	4	7	11	14	18	21	25	28	32
124	09	342	377	412	447	482	517	552	587	621	656	3	7	10	14	18	21	24	28	31
125		691	726	760	795	830	864	899	934	968	**003**	3	7	10	14	17	21	24	28	31
126	10	037	072	106	140	175	209	243	278	312	346	3	7	10	14	17	21	24	27	31
127		380	415	449	483	517	551	585	619	653	687	3	7	10	14	17	20	24	27	31
128		721	755	789	823	856	890	924	958	992	**025**	3	7	10	14	17	20	24	27	30
129	11	059	093	126	160	193	227	260	294	327	361	3	7	10	13	17	20	24	27	30
130		394	428	461	494	528	561	594	628	661	694	3	7	10	13	17	20	23	27	30
131		727	760	793	826	860	893	926	959	992	**024**	3	7	10	13	17	20	23	26	30
132	12	057	090	123	156	189	222	254	287	320	352	3	7	10	13	16	20	23	26	29
133		385	418	450	483	516	548	581	613	646	678	3	6	10	13	16	20	23	26	29
134		710	743	775	808	840	872	905	937	969	**001**	3	6	10	13	16	19	23	26	29
135	13	033	066	098	130	162	194	226	258	290	322	3	6	10	13	16	19	22	26	29
136		354	386	418	450	481	513	545	577	609	640	3	6	10	13	16	19	22	25	29
137		672	704	735	767	799	830	862	893	925	956	3	6	10	13	16	19	22	25	28
138		988	**019**	**051**	**082**	**114**	**145**	**176**	**208**	**239**	**270**	3	6	9	13	16	19	22	25	28
139	14	301	333	364	395	426	457	489	520	551	582	3	6	9	12	16	19	22	25	28
140		613	644	675	706	737	768	799	829	860	891	3	6	9	12	15	19	22	25	28
141		922	953	983	**014**	**045**	**076**	**106**	**137**	**168**	**198**	3	6	9	12	15	18	21	25	28
142	15	229	259	290	320	351	381	412	442	473	503	3	6	9	12	15	18	21	24	27
143		534	564	594	625	655	685	715	746	776	806	3	6	9	12	15	18	21	24	27
144		836	866	897	927	957	987	**017**	**047**	**077**	**107**	3	6	9	12	15	18	21	24	27
145	16	137	167	197	227	256	286	316	346	376	406	3	6	9	12	15	18	21	24	27
146		435	465	495	524	554	584	613	643	673	702	3	6	9	12	15	18	21	24	27
147		732	761	791	820	850	879	909	938	967	997	3	6	9	12	15	18	21	24	26
148	17	026	056	085	114	143	173	202	231	260	289	3	6	9	12	15	18	20	23	26
149		319	348	377	406	435	464	493	522	551	580	3	6	9	12	15	17	20	23	26
150		609	638	667	696	725	754	782	811	840	869	3	6	9	12	14	17	20	23	26
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Cuando las tres últimas cifras de la mantisa están en negrita se debe incrementar las dos primeras en 1 unidad.

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PARTES PROPORCIONALES								
												1	2	3	4	5	6	7	8	9
150	17	609	638	667	696	725	754	782	811	840	869	3	6	9	12	14	17	20	23	26
151		898	926	955	984	**013**	**041**	**070**	**099**	**127**	**156**	3	6	9	11	14	17	20	23	26
152	18	184	213	241	270	298	327	355	384	412	441	3	6	9	11	14	17	20	23	25
153		469	498	526	554	583	611	639	667	696	724	3	6	9	11	14	17	20	23	25
154		752	780	808	837	865	893	921	949	977	**005**	3	6	8	11	14	17	20	23	25
155	19	033	061	089	117	145	173	201	229	257	285	3	6	8	11	14	17	20	22	25
156		312	340	368	396	424	451	479	507	535	562	3	6	8	11	14	17	20	22	25
157		590	618	645	673	700	728	756	783	811	838	3	5	8	11	14	17	19	22	25
158		866	893	921	948	976	**003**	**030**	**058**	**085**	**112**	3	5	8	11	14	16	19	22	25
159	20	140	167	194	222	249	276	303	330	358	385	3	5	8	11	14	16	19	22	25
160		412	439	466	493	520	547	575	602	629	656	3	5	8	11	14	16	19	22	24
161		683	710	736	763	790	817	844	871	898	925	3	5	8	11	13	16	19	22	24
162		951	978	**005**	**032**	**059**	**085**	**112**	**139**	**165**	**192**	3	5	8	11	13	16	19	21	24
163	21	219	245	272	299	325	352	378	405	431	457	3	5	8	11	13	16	19	21	24
164		484	511	537	564	590	617	643	669	696	722	3	5	8	11	13	16	18	21	24
165		748	775	801	827	854	880	906	932	958	985	3	5	8	10	13	16	18	21	24
166	22	011	037	063	089	115	141	167	194	220	246	3	5	8	10	13	16	18	21	23
167		272	298	324	350	376	401	427	453	479	505	3	5	8	10	13	16	18	21	23
168		531	557	583	608	634	660	686	712	737	763	3	5	8	10	13	15	18	21	23
169		789	814	840	866	891	917	943	968	994	**019**	3	5	8	10	13	15	18	21	23
170	23	045	070	096	121	147	172	198	223	249	274	3	5	8	10	13	15	18	20	23
171		300	325	350	376	401	426	452	477	502	528	3	5	8	10	13	15	18	20	23
172		553	578	603	629	654	679	704	729	754	779	3	5	8	10	13	15	18	20	23
173		805	830	855	880	905	930	955	980	**005**	**030**	2	5	7	10	13	15	18	20	23
174	24	055	080	105	130	155	180	204	229	254	279	2	5	7	10	12	15	17	20	22
175		304	329	353	378	403	428	452	477	502	527	2	5	7	10	12	15	17	20	22
176		551	576	601	625	650	674	699	724	748	773	2	5	7	10	12	15	17	20	22
177		797	822	846	871	895	920	944	969	993	**018**	2	5	7	10	12	15	17	20	22
178	25	042	066	091	115	139	164	188	212	237	261	2	5	7	10	12	15	17	19	22
179		285	310	334	358	382	406	431	455	479	503	2	5	7	10	12	15	17	19	22
180		527	551	575	600	624	648	672	696	720	744	2	5	7	10	12	14	17	19	22
181		768	792	816	840	864	888	912	935	959	983	2	5	7	10	12	14	17	19	22
182	26	007	031	055	079	102	126	150	174	198	221	2	5	7	10	12	14	17	19	21
183		245	269	293	316	340	364	387	411	435	458	2	5	7	10	12	14	17	19	21
184		482	505	529	553	576	600	623	647	670	694	2	5	7	9	12	14	17	19	21
185		717	741	764	788	811	834	858	881	905	928	2	5	7	9	12	14	16	19	21
186		951	975	998	**021**	**045**	**068**	**091**	**114**	**138**	**161**	2	5	7	9	12	14	16	19	21
187	27	184	207	231	254	277	300	323	346	370	393	2	5	7	9	12	14	16	19	21
188		416	439	462	485	508	531	554	577	600	623	2	5	7	9	12	14	16	18	21
189		646	669	692	715	738	761	784	807	829	852	2	5	7	9	11	14	16	18	21
190		875	898	921	944	967	989	**012**	**035**	**058**	**081**	2	5	7	9	11	14	16	18	21
191	28	103	126	149	171	194	217	240	262	285	307	2	5	7	9	11	14	16	18	20
192		330	353	375	398	420	443	466	488	510	533	2	5	7	9	11	14	16	18	20
193		556	578	601	623	646	668	691	713	735	758	2	4	7	9	11	13	16	18	20
194		780	803	825	847	870	892	914	937	959	981	2	4	7	9	11	13	16	18	20
195	29	003	026	048	070	092	115	137	159	181	203	2	4	7	9	11	13	16	18	20
196		226	248	270	292	314	336	358	380	403	425	2	4	7	9	11	13	15	18	20
197		447	469	491	513	535	557	579	601	623	645	2	4	7	9	11	13	15	18	20
198		667	688	710	732	754	776	798	820	842	863	2	4	7	9	11	13	15	18	20
199		885	907	929	951	973	994	**016**	**038**	**060**	**081**	2	4	7	9	11	13	15	17	20
200	30	103	125	146	168	190	211	233	255	276	298	2	4	7	9	11	13	15	17	20
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
200	30	103	125	146	168	190	211	233	255	276	298	2	4	7	9	11	13	15	17	20
201		320	341	363	384	406	428	449	471	492	514	2	4	6	9	11	13	15	17	19
202		535	557	578	600	621	642	664	685	707	728	2	4	6	9	11	13	15	17	19
203		750	771	792	814	835	856	877	899	920	942	2	4	6	9	11	13	15	17	19
204		963	984	**006**	**027**	**048**	**069**	**091**	**112**	**133**	**154**	2	4	6	8	11	13	15	17	19
205	31	175	197	218	239	260	281	302	323	345	366	2	4	6	8	11	13	15	17	19
206		387	408	429	450	471	492	513	534	555	576	2	4	6	8	11	13	15	17	19
207		597	618	639	660	681	702	723	744	765	785	2	4	6	8	10	13	15	17	19
208		806	827	848	869	890	911	931	952	973	994	2	4	6	8	10	13	15	17	19
209	32	015	035	056	077	098	118	139	160	181	201	2	4	6	8	10	12	15	17	19
210		222	243	263	284	305	325	346	366	387	408	2	4	6	8	10	12	14	16	18
211		428	449	469	490	510	531	552	572	593	613	2	4	6	8	10	12	14	16	18
212		634	654	675	695	715	736	756	777	797	818	2	4	6	8	10	12	14	16	18
213		838	858	879	899	919	940	960	980	**001**	**021**	2	4	6	8	10	12	14	16	18
214	33	041	062	082	102	122	143	163	183	203	224	2	4	6	8	10	12	14	16	18
215		244	264	284	304	325	345	365	385	405	425	2	4	6	8	10	12	14	16	18
216		445	465	486	506	526	546	566	586	606	626	2	4	6	8	10	12	14	16	18
217		646	666	686	706	726	746	766	786	806	826	2	4	6	8	10	12	14	16	18
218		846	866	885	905	925	945	965	985	**005**	**025**	2	4	6	8	10	12	14	16	18
219	34	044	064	084	104	124	143	163	183	203	223	2	4	6	8	10	12	14	16	18
220		242	262	282	301	321	341	361	381	400	420	2	4	6	8	10	12	14	16	18
221		439	459	479	498	518	537	557	577	596	616	2	4	6	8	10	12	14	16	18
222		635	655	674	694	713	733	753	772	792	811	2	4	6	8	10	12	14	16	18
223		830	850	869	889	908	928	947	966	986	**005**	2	4	6	8	10	12	14	16	18
224	35	025	044	064	083	102	122	141	160	180	199	2	4	6	8	10	12	14	15	17
225		218	238	257	276	295	315	334	353	372	392	2	4	6	8	10	12	14	15	17
226		411	430	449	468	488	507	526	545	564	583	2	4	6	8	10	12	13	15	17
227		603	622	641	660	679	698	717	736	755	774	2	4	6	8	10	11	13	15	17
228		793	813	832	851	870	889	908	927	946	965	2	4	6	8	10	11	13	15	17
229		984	**003**	**021**	**040**	**059**	**078**	**097**	**116**	**135**	**154**	2	4	6	8	9	11	13	15	17
230	36	173	192	211	229	248	267	286	305	324	342	2	4	6	8	9	11	13	15	17
231		361	380	399	418	437	455	474	493	511	530	2	4	6	8	9	11	13	15	17
232		549	568	586	605	624	642	661	680	698	717	2	4	6	7	9	11	13	15	17
233		736	754	773	791	810	829	847	866	884	903	2	4	6	7	9	11	13	15	17
234		922	940	959	977	996	**014**	**033**	**051**	**070**	**088**	2	4	6	7	9	11	13	15	17
235	37	107	125	144	162	181	200	218	236	254	273	2	4	6	7	9	11	13	15	17
236		291	310	328	346	365	383	401	420	438	457	2	4	6	7	9	11	13	15	17
237		475	493	511	530	548	566	585	603	621	639	2	4	5	7	9	11	13	15	16
238		658	676	694	712	731	749	767	785	803	822	2	4	5	7	9	11	13	15	16
239		840	858	876	894	912	931	949	967	985	**003**	2	4	5	7	9	11	13	14	16
240	38	021	039	057	075	093	112	130	148	166	184	2	4	5	7	9	11	13	14	16
241		202	220	238	256	274	292	310	328	346	364	2	4	5	7	9	11	13	14	16
242		382	399	417	435	453	471	489	507	525	543	2	4	5	7	9	11	13	14	16
243		561	578	596	614	632	650	668	686	703	721	2	4	5	7	9	11	12	14	16
244		739	757	775	792	810	828	846	863	881	899	2	4	5	7	9	11	12	14	16
245		917	934	952	970	987	**005**	**023**	**041**	**058**	**076**	2	4	5	7	9	11	12	14	16
246	39	094	111	129	146	164	182	199	217	235	252	2	4	5	7	9	11	12	14	16
247		270	287	305	322	340	358	375	393	410	428	2	4	5	7	9	11	12	14	16
248		445	463	480	498	515	533	550	568	585	602	2	3	5	7	9	10	12	14	16
249		620	637	655	672	690	707	724	742	759	777	2	3	5	7	9	10	12	14	16
250		794	811	829	846	863	881	898	915	933	950	2	3	5	7	9	10	12	14	16
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
250	39	794	811	829	846	863	881	898	915	933	950	2	3	5	7	9	10	12	14	16
251		967	985	**002**	**019**	**037**	**054**	**071**	**088**	**106**	**123**	2	3	5	7	9	10	12	14	16
252	40	140	157	174	192	209	226	243	261	278	295	2	3	5	7	9	10	12	14	15
253		312	329	346	364	381	398	415	432	449	466	2	3	5	7	9	10	12	14	15
254		483	500	518	535	552	569	586	603	620	637	2	3	5	7	9	10	12	14	15
255		654	671	688	705	722	739	756	773	790	807	2	3	5	7	8	10	12	14	15
256		824	841	858	875	892	909	926	943	959	976	2	3	5	7	8	10	12	14	15
257		993	**010**	**027**	**044**	**061**	**078**	**095**	**111**	**128**	**145**	2	3	5	7	8	10	12	13	15
258	41	162	179	196	212	229	246	263	280	296	313	2	3	5	7	8	10	12	13	15
259		330	347	363	380	397	414	430	447	464	481	2	3	5	7	8	10	12	13	15
260		497	514	531	547	564	581	597	614	631	647	2	3	5	7	8	10	12	13	15
261		664	680	697	714	731	747	764	781	797	814	2	3	5	7	8	10	12	13	15
262		830	847	863	880	896	913	929	946	963	979	2	3	5	7	8	10	12	13	15
263		996	**012**	**029**	**045**	**062**	**078**	**095**	**111**	**127**	**143**	2	3	5	7	8	10	12	13	15
264	42	160	177	193	209	226	243	259	275	292	308	2	3	5	7	8	10	11	13	15
265		325	341	357	374	390	406	423	439	455	472	2	3	5	7	8	10	11	13	15
266		488	504	521	537	553	570	586	602	619	635	2	3	5	7	8	10	11	13	15
267		651	667	684	700	716	732	749	765	781	797	2	3	5	6	8	10	11	13	15
268		813	830	846	862	878	894	910	927	943	959	2	3	5	6	8	10	11	13	15
269		975	991	**008**	**024**	**040**	**056**	**072**	**088**	**104**	**120**	2	3	5	6	8	10	11	13	14
270	43	136	152	169	185	201	217	233	249	265	281	2	3	5	6	8	10	11	13	14
271		297	313	329	345	361	377	393	409	425	441	2	3	5	6	8	10	11	13	14
272		457	473	489	505	521	537	553	569	585	600	2	3	5	6	8	10	11	13	14
273		616	632	648	664	680	696	712	727	743	759	2	3	5	6	8	10	11	13	14
274		775	791	807	823	838	854	870	886	902	917	2	3	5	6	8	10	11	13	14
275		933	949	965	981	996	**012**	**028**	**044**	**059**	**075**	2	3	5	6	8	9	11	13	14
276	44	091	017	122	138	154	170	185	201	217	232	2	3	5	6	8	9	11	13	14
277		248	264	279	295	311	326	342	358	373	389	2	3	5	6	8	9	11	13	14
278		404	420	436	451	467	483	498	514	529	545	2	3	5	6	8	9	11	12	14
279		560	576	592	607	623	638	654	669	685	700	2	3	5	6	8	9	11	12	14
280		716	731	747	762	778	793	809	824	840	855	2	3	5	6	8	9	11	12	14
281		871	886	902	917	932	948	963	979	994	**010**	2	3	5	6	8	9	11	12	14
282	45	025	040	056	071	086	102	117	133	148	163	2	3	5	6	8	9	11	12	14
283		179	194	209	225	240	255	271	286	301	317	2	3	5	6	8	9	11	12	14
284		332	347	362	378	393	408	423	439	454	469	2	3	5	6	8	9	11	12	14
285		484	500	515	530	545	560	576	591	606	621	2	3	5	6	8	9	11	12	14
286		637	652	667	682	697	712	728	743	758	773	2	3	5	6	8	9	11	12	14
287		788	803	818	834	849	864	879	894	909	924	2	3	5	6	8	9	11	12	14
288		939	954	969	984	**000**	**015**	**030**	**045**	**060**	**075**	2	3	5	6	8	9	11	12	14
289	46	090	105	120	135	150	165	180	195	210	225	1	3	4	6	8	9	10	12	13
290		240	255	270	285	300	315	330	344	359	374	1	3	4	6	7	9	10	12	13
291		389	404	419	434	449	464	479	494	509	523	1	3	4	6	7	9	10	12	13
292		538	553	568	583	598	613	627	642	657	672	1	3	4	6	7	9	10	12	13
293		687	702	716	731	746	761	776	790	805	820	1	3	4	6	7	9	10	12	13
294		835	849	864	879	894	909	923	938	953	967	1	3	4	6	7	9	10	12	13
295		982	997	**012**	**026**	**041**	**056**	**070**	**085**	**100**	**114**	1	3	4	6	7	9	10	12	13
296	47	129	144	159	173	188	202	217	232	246	261	1	3	4	6	7	9	10	12	13
297		276	290	305	319	334	349	363	378	392	407	1	3	4	6	7	9	10	12	13
298		422	436	451	466	480	494	509	524	538	553	1	3	4	6	7	9	10	12	13
299		567	582	596	611	625	640	654	669	683	698	1	3	4	6	7	9	10	12	13
300		712	727	741	756	770	784	799	813	828	842	1	3	4	6	7	9	10	12	13
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
300	47	712	727	741	756	770	784	799	813	828	842	1	3	4	6	7	9	10	12	13
301		857	871	885	900	914	929	943	959	972	986	1	3	4	6	7	9	10	12	13
302	48	001	015	029	044	058	073	087	101	116	130	1	3	4	6	7	9	10	11	13
303		144	159	173	187	202	216	230	244	258	273	1	3	4	6	7	9	10	11	13
304		287	302	316	330	344	359	373	387	401	416	1	3	4	6	7	9	10	11	13
305		430	444	458	473	487	501	515	530	544	558	1	3	4	6	7	9	10	11	13
306		572	586	601	615	629	643	657	671	686	700	1	3	4	6	7	9	10	11	13
307		714	728	742	756	770	785	799	813	827	841	1	3	4	6	7	8	10	11	13
308		855	869	883	887	911	926	940	954	968	982	1	3	4	6	7	8	10	11	13
309		996	**010**	**024**	**038**	**058**	**066**	**080**	**094**	**108**	**122**	1	3	4	6	7	8	10	11	13
310	49	136	150	164	178	192	206	220	234	248	262	1	3	4	6	7	8	10	11	13
311		276	290	304	318	332	346	360	374	388	402	1	3	4	6	7	8	10	11	13
312		415	429	443	457	471	485	499	513	527	541	1	3	4	6	7	8	10	11	13
313		554	568	582	596	610	624	638	651	665	679	1	3	4	6	7	8	10	11	12
314		693	707	721	734	748	762	776	790	803	817	1	3	4	6	7	8	10	11	12
315		831	845	859	872	886	900	914	927	941	955	1	3	4	5	7	8	10	11	12
316		969	983	996	**010**	**024**	**087**	**051**	**065**	**079**	**092**	1	3	4	5	7	8	10	11	12
317	50	106	119	133	147	161	174	188	202	215	229	1	3	4	5	7	8	10	11	12
318		243	256	270	284	297	311	325	338	352	365	1	3	4	5	7	8	10	11	12
319		379	393	407	420	433	447	461	474	488	501	1	3	4	5	7	8	10	11	12
320		515	529	542	556	569	583	596	610	624	637	1	3	4	5	7	8	9	11	12
321		650	664	678	691	705	718	732	745	759	772	1	3	4	5	7	8	9	11	12
322		786	799	813	826	839	853	866	880	893	907	1	3	4	5	7	8	9	11	12
323		920	934	947	961	974	987	**001**	**014**	**028**	**041**	1	3	4	5	7	8	9	11	12
324	51	054	068	081	095	108	121	135	148	161	175	1	3	4	5	7	8	9	11	12
325		188	202	215	228	242	255	268	282	295	308	1	3	4	5	7	8	9	11	12
326		322	335	348	362	375	388	402	415	428	442	1	3	4	5	7	8	9	11	12
327		455	468	481	495	508	521	534	548	561	574	1	3	4	5	7	8	9	11	12
328		587	601	614	627	640	654	667	680	693	706	1	3	4	5	7	8	9	11	12
329		720	733	746	759	772	786	799	812	825	838	1	3	4	5	7	8	9	11	12
330		851	865	878	891	904	917	930	943	957	970	1	3	4	5	7	8	9	11	12
331		983	996	**009**	**022**	**035**	**048**	**061**	**075**	**088**	**101**	1	3	4	5	7	8	9	10	12
332	52	114	127	140	153	166	179	192	205	218	231	1	3	4	5	7	8	9	10	12
333		244	257	270	284	297	310	323	336	349	362	1	3	4	5	7	8	9	10	12
334		375	388	401	414	427	440	453	466	479	492	1	3	4	5	6	8	9	10	12
335		504	517	530	543	556	569	582	595	608	621	1	3	4	5	6	8	9	10	12
336		634	647	660	673	686	699	711	724	737	750	1	3	4	5	6	8	9	10	12
337		763	776	789	802	815	827	840	853	866	879	1	3	4	5	6	8	9	10	12
338		892	905	917	930	943	956	969	982	994	**007**	1	3	4	5	6	8	9	10	12
339	53	020	033	046	058	071	084	097	110	122	135	1	3	4	5	6	8	9	10	12
340		148	161	173	186	199	212	224	237	250	263	1	3	4	5	6	8	9	10	11
341		275	288	301	314	326	339	352	364	377	390	1	3	4	5	6	8	9	10	11
342		403	415	428	441	453	466	479	491	504	517	1	3	4	5	6	8	9	10	11
343		529	542	555	567	580	593	605	618	631	643	1	3	4	5	6	8	9	10	11
344		656	668	681	694	706	719	732	744	757	769	1	3	4	5	6	8	9	10	11
345		782	794	807	820	832	845	857	870	882	895	1	3	4	5	6	8	9	10	11
346		908	920	933	945	958	970	983	995	**008**	**020**	1	3	4	5	6	8	9	10	11
347	54	033	045	058	070	083	095	108	120	133	145	1	2	4	5	6	8	9	10	11
348		158	170	183	195	208	220	233	245	258	270	1	2	4	5	6	7	9	10	11
349		283	295	308	320	332	345	357	369	382	394	1	2	4	5	6	7	9	10	11
350		407	419	432	444	456	469	481	494	506	518	1	2	4	5	6	7	9	10	11
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
350	54	407	419	432	444	456	469	481	494	506	518	1	2	4	5	6	7	9	10	11
351		531	543	555	568	580	593	605	617	630	642	1	2	4	5	6	7	9	10	11
352		654	667	679	691	704	716	728	741	753	765	1	2	4	5	6	7	9	10	11
353		777	790	802	814	827	839	851	864	876	888	1	2	4	5	6	7	9	10	11
254		900	913	925	937	949	962	974	986	998	**011**	1	2	4	5	6	7	9	10	11
355	55	023	035	047	060	072	084	096	108	121	133	1	2	4	5	6	7	9	10	11
356		145	157	169	182	194	206	218	230	242	255	1	2	4	5	6	7	9	10	11
357		267	279	291	303	315	328	340	352	364	376	1	2	4	5	6	7	9	10	11
358		388	400	413	425	437	449	461	473	485	497	1	2	4	5	6	7	8	10	11
359		509	522	534	546	558	570	582	594	606	618	1	2	4	5	6	7	8	10	11
360		630	642	654	666	678	691	703	715	727	739	1	2	4	5	6	7	8	10	11
361		751	763	775	787	799	811	823	835	847	859	1	2	4	5	6	7	8	10	11
362		871	883	895	907	919	931	943	955	967	979	1	2	4	5	6	7	8	10	11
363		991	**003**	**015**	**027**	**038**	**050**	**062**	**074**	**086**	**098**	1	2	4	5	6	7	8	10	11
364	56	110	122	134	146	158	170	182	194	205	217	1	2	4	5	6	7	8	10	11
365		229	241	253	265	277	289	301	312	324	336	1	2	4	5	6	7	8	10	11
366		348	360	372	384	396	407	419	431	443	455	1	2	4	5	6	7	8	9	10
367		467	478	490	502	514	526	538	549	561	573	1	2	4	5	6	7	8	9	10
368		585	597	608	620	632	644	656	667	679	691	1	2	4	5	6	7	8	9	10
369		703	714	726	738	750	761	773	785	797	808	1	2	4	5	6	7	8	9	10
370		820	832	844	855	867	879	891	902	914	926	1	2	4	5	6	7	8	9	10
371		937	949	961	972	984	996	**008**	**019**	**031**	**043**	1	2	4	5	6	7	8	9	10
372	57	054	066	078	089	101	113	124	136	148	159	1	2	3	5	6	7	8	9	10
373		171	183	194	206	217	229	241	252	264	276	1	2	3	5	6	7	8	9	10
374		287	299	310	322	334	345	357	368	380	392	1	2	3	5	6	7	8	9	10
375		403	415	426	438	449	461	473	484	496	507	1	2	3	5	6	7	8	9	10
376		519	530	542	553	565	576	588	600	611	623	1	2	3	5	6	7	8	9	10
377		634	646	657	669	680	692	703	715	726	738	1	2	3	5	6	7	8	9	10
378		749	761	772	784	795	807	818	830	841	852	1	2	3	5	6	7	8	9	10
379		864	875	887	898	910	921	933	944	955	967	1	2	3	5	6	7	8	9	10
380		978	990	**001**	**013**	**024**	**035**	**047**	**058**	**070**	**081**	1	2	3	5	6	7	8	9	10
381	58	092	104	115	127	138	149	161	172	184	195	1	2	3	5	6	7	8	9	10
382		206	218	229	240	252	263	274	286	297	309	1	2	3	5	6	7	8	9	10
383		320	331	343	354	365	377	388	399	410	422	1	2	3	5	6	7	8	9	10
384		433	444	456	467	478	490	501	512	524	535	1	2	3	5	6	7	8	9	10
385		545	557	569	580	591	602	614	625	636	647	1	2	3	4	6	7	8	9	10
386		659	670	681	692	704	715	726	737	749	760	1	2	3	4	6	7	8	9	10
387		771	782	794	805	816	827	838	850	861	872	1	2	3	4	6	7	8	9	10
388		883	894	906	917	928	939	950	961	973	984	1	2	3	4	6	7	8	9	10
389		995	**006**	**017**	**028**	**040**	**051**	**062**	**073**	**084**	**095**	1	2	3	4	6	7	8	9	10
390	59	106	118	129	140	151	162	173	184	195	207	1	2	3	4	6	7	8	9	10
391		218	229	240	251	262	273	284	259	306	318	1	2	3	4	6	7	8	9	10
392		329	340	351	362	373	384	395	406	417	428	1	2	3	4	6	7	8	9	10
393		439	450	461	472	483	494	506	517	528	539	1	2	3	4	6	7	8	9	10
394		550	561	572	583	594	605	616	627	638	649	1	2	3	4	5	7	8	9	10
395		660	671	682	693	704	715	726	737	748	759	1	2	3	4	5	7	8	9	10
396		770	780	791	802	813	824	835	846	857	868	1	2	3	4	5	7	8	9	10
397		879	890	901	912	923	934	945	956	966	977	1	2	3	4	5	7	8	9	10
398		988	999	**010**	**021**	**032**	**043**	**054**	**065**	**076**	**086**	1	2	3	4	5	7	8	9	10
399	60	097	108	119	130	141	152	163	173	184	195	1	2	3	4	5	7	8	9	10
400		206	217	228	239	249	260	271	282	293	304	1	2	3	4	5	7	8	9	10
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PARTES PROPORCIONALES								
												1	2	3	4	5	6	7	8	9
400	60	206	217	228	239	249	260	271	282	293	304	1	2	3	4	5	7	8	9	10
401		314	325	336	347	358	369	379	390	401	412	1	2	3	4	5	6	8	9	10
402		423	433	444	455	466	477	487	498	509	520	1	2	3	4	5	6	8	9	10
403		530	541	552	563	574	584	595	606	617	627	1	2	3	4	5	6	8	9	10
404		638	649	660	670	681	692	703	713	724	735	1	2	3	4	5	6	8	9	10
405		745	756	767	778	788	799	810	820	831	842	1	2	3	4	5	6	7	9	10
406		853	863	874	885	895	906	917	927	938	949	1	2	3	4	5	6	7	9	10
407		959	970	981	991	**002**	**013**	**023**	**034**	**045**	**055**	1	2	3	4	5	6	7	9	10
408	61	066	077	087	098	109	119	130	140	151	162	1	2	3	4	5	6	7	9	10
409		172	183	194	204	215	225	236	247	257	268	1	2	3	4	5	6	7	8	10
410		278	289	299	310	321	331	342	352	363	374	1	2	3	4	5	6	7	8	10
411		384	395	405	416	426	437	448	458	469	479	1	2	3	4	5	6	7	8	10
412		490	500	511	521	532	542	553	563	574	584	1	2	3	4	5	6	7	8	9
413		595	606	616	627	637	648	658	669	679	690	1	2	3	4	5	6	7	8	9
414		700	711	721	732	742	752	763	773	784	794	1	2	3	4	5	6	7	8	9
415		805	815	826	836	847	857	868	878	888	899	1	2	3	4	5	6	7	8	9
416		909	920	930	941	951	961	972	982	993	**003**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
417	62	014	024	034	045	055	065	076	086	097	107	1	2	3	4	5	6	7	8	9
418		118	128	138	149	159	170	180	190	201	211	1	2	3	4	5	6	7	8	9
419		221	232	242	252	263	273	284	294	304	315	1	2	3	4	5	6	7	8	9
420		325	335	346	356	366	377	387	397	408	418	1	2	3	4	5	6	7	8	9
421		428	439	449	459	469	480	490	500	511	521	1	2	3	4	5	6	7	8	9
422		531	542	552	562	572	583	593	603	613	624	1	2	3	4	5	6	7	8	9
423		634	644	655	665	675	685	696	706	716	726	1	2	3	4	5	6	7	8	9
424		737	747	757	767	778	788	798	808	818	829	1	2	3	4	5	6	7	8	9
425		839	849	859	870	880	890	900	910	921	931	1	2	3	4	5	6	7	8	9
426		941	951	961	972	982	992	**002**	**012**	**022**	**033**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
427	63	043	053	063	073	083	094	104	114	124	134	1	2	3	4	5	6	7	8	9
428		144	155	165	175	185	195	205	215	225	236	1	2	3	4	5	6	7	8	9
429		246	256	266	276	286	296	306	317	327	337	1	2	3	4	5	6	7	8	9
430		347	357	367	377	387	397	407	417	428	438	1	2	3	4	5	6	7	8	9
431		448	458	468	478	488	498	508	518	528	538	1	2	3	4	5	6	7	8	9
432		548	558	568	579	589	599	609	619	629	639	1	2	3	4	5	6	7	8	9
433		649	659	669	679	689	699	709	719	729	739	1	2	3	4	5	6	7	8	9
434		749	759	769	779	789	799	809	819	829	839	1	2	3	4	5	6	7	8	9
435		849	859	869	879	889	899	909	919	929	939	1	2	3	4	5	6	7	8	9
436		949	959	969	979	988	998	**008**	**018**	**028**	**038**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
437	64	048	058	068	078	088	098	108	118	128	137	1	2	3	4	5	6	7	8	9
438		147	157	167	177	187	197	207	217	227	237	1	2	3	4	5	6	7	8	9
439		246	256	266	276	286	296	306	316	326	335	1	2	3	4	5	6	7	8	9
440		345	355	365	375	385	395	404	414	424	434	1	2	3	4	5	6	7	8	9
441		444	454	464	473	483	493	503	513	523	532	1	2	3	4	5	6	7	8	9
442		542	552	562	572	582	591	601	611	621	631	1	2	3	4	5	6	7	8	9
443		640	650	660	670	680	689	699	709	719	729	1	2	3	4	5	6	7	8	9
444		738	748	758	768	777	787	797	807	816	826	1	2	3	4	5	6	7	8	9
445		836	846	856	865	875	885	895	904	914	924	1	2	3	4	5	6	7	8	9
446		933	943	953	963	972	982	992	**002**	**011**	**021**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
447	65	031	040	050	060	070	079	089	099	108	118	1	2	3	4	5	6	7	8	9
448		128	137	147	157	167	176	186	196	205	215	1	2	3	4	5	6	7	8	9
449		225	234	244	254	263	273	283	292	302	312	1	2	3	4	5	6	7	8	9
450		321	331	341	350	360	369	379	388	398	408	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
450	65	321	331	341	350	360	369	379	388	398	408	1	2	3	4	5	6	7	8	9
451		418	428	437	447	456	466	475	485	495	504	1	2	3	4	5	6	7	8	9
452		514	523	533	543	552	562	571	581	591	600	1	2	3	4	5	6	7	8	9
453		610	619	629	639	648	657	667	676	686	696	1	2	3	4	5	6	7	8	9
454		706	715	725	734	744	753	763	772	782	792	1	2	3	4	5	6	7	8	9
455		801	811	820	830	839	849	858	868	877	887	1	2	3	4	5	6	7	8	9
456		896	906	916	925	935	944	954	963	973	982	1	2	3	4	5	6	7	8	9
457		992	**001**	**011**	**020**	**030**	**039**	**049**	**058**	**068**	**077**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
458	66	087	096	106	115	124	134	144	153	162	172	1	2	3	4	5	6	7	8	9
459		181	191	200	210	219	229	238	247	257	266	1	2	3	4	5	6	7	8	9
460		276	285	295	305	314	323	332	342	351	361	1	2	3	4	5	6	7	8	8
461		370	380	389	398	408	417	427	436	445	455	1	2	3	4	5	6	7	8	8
462		464	474	483	492	502	511	521	530	539	549	1	2	3	4	5	6	7	8	8
463		558	567	577	586	596	605	614	624	633	642	1	2	3	4	5	6	7	8	8
464		652	661	671	680	689	699	708	717	727	736	1	2	3	4	5	6	7	7	8
465		745	755	764	773	783	792	801	811	820	829	1	2	3	4	5	6	7	7	8
466		839	848	857	867	876	885	894	904	913	922	1	2	3	4	5	6	7	7	8
467		932	941	950	960	969	978	987	996	**006**	**015**	1	2	3	4	5	6	6	7	8
468	67	025	034	043	052	062	071	080	089	099	108	1	2	3	4	5	6	6	7	8
469		117	127	136	145	154	164	173	182	191	200	1	2	3	4	5	6	6	7	8
470		210	219	228	237	247	256	265	274	284	293	1	2	3	4	5	6	6	7	8
471		302	311	321	330	339	348	357	367	376	385	1	2	3	4	5	6	6	7	8
472		394	403	413	422	431	440	449	459	468	477	1	2	3	4	5	6	6	7	8
473		486	495	504	514	523	532	541	550	560	569	1	2	3	4	5	5	6	7	8
474		578	587	596	605	614	624	633	642	651	660	1	2	3	4	5	5	6	7	8
475		669	678	688	697	706	715	724	733	742	752	1	2	3	4	5	5	6	7	8
476		761	770	779	788	797	806	815	825	834	843	1	2	3	4	5	5	6	7	8
477		852	861	870	879	888	897	906	915	925	934	1	2	3	4	5	5	6	7	8
478		943	952	961	970	979	988	997	**006**	**015**	**024**	1	2	3	4	5	5	6	7	8
479	68	034	043	052	061	070	079	088	097	106	115	1	2	3	4	5	5	6	7	8
480		124	133	142	151	160	169	178	187	196	205	1	2	3	4	5	5	6	7	8
481		215	224	233	242	251	260	269	278	287	296	1	2	3	4	5	5	6	7	8
482		305	314	323	332	341	350	359	368	377	386	1	2	3	4	4	5	6	7	8
483		395	404	413	422	431	440	449	458	467	476	1	2	3	4	4	5	6	7	8
484		485	494	502	511	520	529	538	547	556	565	1	2	3	4	4	5	6	7	8
485		574	583	592	601	610	619	628	637	646	655	1	2	3	4	4	5	6	7	8
486		664	673	681	690	699	708	717	726	735	744	1	2	3	4	4	5	6	7	8
487		753	762	771	780	789	797	806	815	824	833	1	2	3	4	4	5	6	7	8
488		842	851	860	869	878	886	895	904	913	922	1	2	3	4	4	5	6	7	8
489		931	940	949	958	966	975	984	993	**002**	**011**	1	2	3	4	4	5	6	7	8
490	69	020	028	037	046	055	064	073	082	090	099	1	2	3	4	4	5	6	7	8
491		108	117	126	135	144	152	161	170	179	188	1	2	3	4	4	5	6	7	8
492		197	205	214	223	232	241	249	258	267	276	1	2	3	4	4	5	6	7	8
493		285	293	302	311	320	329	338	346	355	364	1	2	3	4	4	5	6	7	8
494		373	381	390	399	408	417	425	434	443	452	1	2	3	4	4	5	6	7	8
495		461	469	478	487	496	504	513	522	531	539	1	2	3	3	4	5	6	7	8
496		548	557	566	574	583	592	601	609	618	627	1	2	3	3	4	5	6	7	8
497		636	644	653	662	671	679	688	697	705	714	1	2	3	3	4	5	6	7	8
498		723	732	740	749	758	767	775	784	793	801	1	2	3	3	4	5	6	7	8
499		810	819	827	836	845	854	862	871	880	888	1	2	3	3	4	5	6	7	8
500		897	906	914	923	932	940	949	958	966	975	1	2	3	3	4	5	6	7	8
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PARTES PROPORCIONALES								
												1	2	3	4	5	6	7	8	9
500	69	897	906	914	923	932	940	949	958	966	975	1	2	3	3	4	5	6	7	8
501		984	992	**001**	**010**	**018**	**027**	**036**	**044**	**053**	**062**	1	2	3	3	4	5	6	7	8
502	70	070	079	088	096	105	114	122	131	140	148	1	2	3	3	4	5	6	7	8
503		157	165	174	183	191	200	209	217	226	234	1	2	3	3	4	5	6	7	8
504		243	252	260	269	278	286	295	303	312	321	1	2	3	3	4	5	6	7	8
505		329	338	346	355	364	372	381	389	398	406	1	2	3	3	4	5	6	7	8
506		415	424	432	441	449	458	467	475	484	492	1	2	3	3	4	5	6	7	8
507		501	509	518	526	535	544	552	561	569	578	1	2	3	3	4	5	6	7	8
508		586	595	603	612	621	629	638	646	655	663	1	2	3	3	4	5	6	7	8
509		672	680	689	697	706	714	723	731	740	748	1	2	3	3	4	5	6	7	8
510		757	766	774	783	791	800	808	817	825	834	1	2	3	3	4	5	6	7	8
511		842	851	859	868	876	885	893	902	910	919	1	2	3	3	4	5	6	7	8
512		927	935	944	952	961	969	978	986	995	**003**	1	2	3	3	4	5	6	7	8
513	71	012	020	029	037	046	054	062	071	079	088	1	2	3	3	4	5	6	7	8
514		096	105	113	122	130	139	147	155	164	172	1	2	3	3	4	5	6	7	8
515		181	189	198	206	214	223	231	240	248	257	1	2	3	3	4	5	6	7	8
516		265	273	282	290	299	307	315	324	332	341	1	2	3	3	4	5	6	7	8
517		349	357	366	374	383	391	399	408	416	425	1	2	3	3	4	5	6	7	8
518		433	441	450	458	466	475	483	492	500	508	1	2	3	3	4	5	6	7	8
519		517	525	533	542	550	559	567	575	584	592	1	2	2	3	4	5	6	7	8
520		600	609	617	625	634	642	650	659	667	675	1	2	2	3	4	5	6	7	8
521		684	692	700	709	717	725	734	742	750	759	1	2	2	3	4	5	6	7	8
522		767	775	784	792	800	809	817	825	834	842	1	2	2	3	4	5	6	7	7
523		850	858	867	875	883	892	900	908	917	925	1	2	2	3	4	5	6	7	7
524		933	941	950	958	966	975	983	991	999	**008**	1	2	2	3	4	5	6	7	7
525	72	016	024	032	041	049	057	066	074	082	090	1	2	2	3	4	5	6	7	7
526		099	107	115	123	132	140	148	156	165	173	1	2	2	3	4	5	6	7	7
527		181	189	198	206	214	222	230	239	247	255	1	2	2	3	4	5	6	7	7
528		263	272	280	288	296	304	313	321	329	337	1	2	2	3	4	5	6	7	7
529		346	354	362	370	378	387	395	403	411	419	1	2	2	3	4	5	6	7	7
530		428	436	444	452	460	469	477	485	493	501	1	2	2	3	4	5	6	7	7
531		509	518	526	534	542	550	558	567	575	583	1	2	2	3	4	5	6	7	7
532		591	599	607	616	624	632	640	648	656	665	1	2	2	3	4	5	6	7	7
533		673	681	689	697	705	713	722	730	738	746	1	2	2	3	4	5	6	7	7
534		754	762	770	779	787	795	803	811	819	827	1	2	2	3	4	5	6	6	7
535		835	843	852	860	868	876	884	892	900	908	1	2	2	3	4	5	6	6	7
536		916	925	933	941	949	957	965	973	981	989	1	2	2	3	4	5	6	6	7
537		997	**006**	**014**	**022**	**030**	**038**	**046**	**054**	**062**	**070**	1	2	2	3	4	5	6	6	7
538	73	078	086	094	102	111	119	127	135	143	151	1	2	2	3	4	5	6	6	7
539		159	167	175	183	191	199	207	215	223	231	1	2	2	3	4	5	6	6	7
540		239	247	255	264	272	280	288	296	304	312	1	2	2	3	4	5	6	6	7
541		320	328	336	344	352	360	368	376	384	392	1	2	2	3	4	5	6	6	7
542		400	408	416	424	432	440	448	456	464	472	1	2	2	3	4	5	6	6	7
543		480	488	496	504	512	520	528	536	544	552	1	2	2	3	4	5	6	6	7
544		560	568	576	584	592	600	608	616	624	632	1	2	2	3	4	5	6	6	7
545		640	648	656	664	672	679	687	695	703	711	1	2	2	3	4	5	6	6	7
546		719	727	735	743	751	759	767	775	783	791	1	2	2	3	4	5	6	6	7
547		799	807	815	823	830	838	846	854	862	870	1	2	2	3	4	5	6	6	7
548		878	886	894	902	910	918	926	933	941	949	1	2	2	3	4	5	6	6	7
549		957	965	973	981	989	997	**005**	**013**	**020**	**028**	1	2	2	3	4	5	6	6	7
550	74	036	044	052	060	068	076	084	092	099	107	1	2	2	3	4	5	6	6	7
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
												PARTES PROPORCIONALES								
550	74	036	044	052	060	068	076	084	092	099	107	1	2	2	3	4	5	6	6	7
551		115	123	131	139	147	155	162	170	178	186	1	2	2	3	4	5	6	6	7
552		194	202	210	218	225	233	241	249	257	265	1	2	2	3	4	5	6	6	7
553		273	280	288	296	304	312	320	327	335	343	1	2	2	3	4	5	5	6	7
554		351	359	367	374	382	390	398	406	414	421	1	2	2	3	4	5	5	6	7
555		429	437	445	453	461	468	476	484	492	500	1	2	2	3	4	5	5	6	7
556		507	515	523	531	539	547	554	562	570	578	1	2	2	3	4	5	5	6	7
557		586	593	601	609	617	624	632	640	648	656	1	2	2	3	4	5	5	6	7
558		663	671	679	687	695	702	710	718	726	733	1	2	2	3	4	5	5	6	7
559		741	749	757	764	772	780	788	796	803	811	1	2	2	3	4	5	5	6	7
560		819	827	834	842	850	858	865	873	881	889	1	2	2	3	4	5	5	6	7
561		896	904	912	920	927	935	943	950	958	966	1	2	2	3	4	5	5	6	7
562		974	981	989	997	**005**	**012**	**020**	**028**	**035**	**043**	1	2	2	3	4	5	5	6	7
563	75	051	059	066	074	082	089	097	105	113	120	1	2	2	3	4	5	5	6	7
564		128	136	143	151	159	166	174	182	189	197	1	2	2	3	4	5	5	6	7
565		205	213	220	228	236	243	251	259	266	274	1	2	2	3	4	5	5	6	7
566		282	289	297	305	312	320	328	335	343	351	1	2	2	3	4	5	5	6	7
567		358	366	374	381	389	397	404	412	420	427	1	2	2	3	4	5	5	6	7
568		435	442	450	458	465	473	481	488	496	504	1	2	2	3	4	5	5	6	7
569		511	519	526	534	542	549	557	565	572	580	1	2	2	3	4	5	5	6	7
570		587	595	603	610	618	626	633	641	648	656	1	2	2	3	4	5	5	6	7
571		664	671	679	686	694	702	709	717	724	732	1	2	2	3	4	5	5	6	7
572		740	747	755	762	770	778	785	793	800	808	1	2	2	3	4	5	5	6	7
573		815	823	831	838	846	853	861	868	876	884	1	2	2	3	4	5	5	6	7
574		891	899	906	914	921	929	937	944	952	959	1	2	2	3	4	5	5	6	7
575		967	974	982	989	997	**005**	**012**	**020**	**027**	**035**	1	2	2	3	4	5	5	6	7
576	76	042	050	057	065	072	080	087	095	103	110	1	2	2	3	4	5	5	6	7
577		118	125	133	140	148	155	163	170	178	185	1	2	2	3	4	5	5	6	7
578		193	200	208	215	223	230	238	245	253	260	1	2	2	3	4	5	5	6	7
579		268	275	283	290	298	305	313	320	328	335	1	2	2	3	4	5	5	6	7
580		343	350	358	365	373	380	388	395	403	410	1	2	2	3	4	4	5	6	7
581		418	425	433	440	448	455	462	470	477	485	1	2	2	3	4	4	5	6	7
582		492	500	507	515	522	530	537	544	552	559	1	1	2	3	4	4	5	6	7
583		567	574	582	589	597	604	612	619	626	634	1	1	2	3	4	4	5	6	7
584		641	649	656	664	671	678	686	693	701	708	1	1	2	3	4	4	5	6	7
585		716	723	730	738	745	753	760	768	775	782	1	1	2	3	4	4	5	6	7
586		790	797	805	812	819	827	834	842	849	856	1	1	2	3	4	4	5	6	7
587		864	871	879	886	893	901	908	916	923	930	1	1	2	3	4	4	5	6	7
588		938	945	952	960	967	975	982	989	997	**004**	1	1	2	3	4	4	5	6	7
589	77	012	019	026	034	041	048	056	063	070	078	1	1	2	3	4	4	5	6	7
590		085	093	100	107	115	122	129	137	144	151	1	1	2	3	4	4	5	6	7
591		159	166	173	181	188	195	203	210	218	225	1	1	2	3	4	4	5	6	7
592		232	240	247	254	262	269	276	283	291	298	1	1	2	3	4	4	5	6	7
593		305	313	320	327	335	342	349	357	364	371	1	1	2	3	4	4	5	6	7
594		379	386	393	401	408	415	422	430	437	444	1	1	2	3	4	4	5	6	7
595		452	459	466	474	481	488	495	503	510	517	1	1	2	3	4	4	5	6	7
596		525	532	539	546	554	561	568	576	583	590	1	1	2	3	4	4	5	6	7
597		597	605	612	619	627	634	641	648	656	663	1	1	2	3	4	4	5	6	7
598		670	677	685	692	699	706	714	721	728	735	1	1	2	3	4	4	5	6	7
599		743	750	757	764	772	779	786	793	801	808	1	1	2	3	4	4	5	6	7
600		815	822	830	837	844	851	859	866	875	880	1	1	2	3	4	4	5	6	7
		0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
600	77	815	822	830	837	844	851	859	866	873	880	1	1	2	3	4	4	5	6	7
601		887	895	902	909	916	924	931	938	945	952	1	1	2	3	4	4	5	6	7
602		960	967	974	981	988	996	**003**	**010**	**017**	**024**	1	1	2	3	4	4	5	6	6
603	78	032	039	046	053	061	068	075	082	089	096	1	1	2	3	4	4	5	6	6
604		104	111	118	125	132	140	147	154	161	168	1	1	2	3	4	4	5	6	6
605		176	183	190	197	204	211	219	226	233	240	1	1	2	3	4	4	5	6	6
606		247	254	262	269	276	283	290	297	305	312	1	1	2	3	4	4	5	6	6
607		319	326	333	340	347	355	362	369	376	383	1	1	2	3	4	4	5	6	6
608		390	398	405	412	419	426	433	440	447	455	1	1	2	3	4	4	5	6	6
609		462	469	476	483	490	497	504	512	519	526	1	1	2	3	4	4	5	6	6
610		533	540	547	554	561	569	576	583	590	597	1	1	2	3	4	4	5	6	6
611		604	611	618	625	633	640	647	654	661	668	1	1	2	3	4	4	5	6	6
612		675	682	689	696	704	711	718	725	732	739	1	1	2	3	4	4	5	6	6
613		746	753	760	767	774	781	789	796	803	810	1	1	2	3	4	4	5	6	6
614		817	824	831	838	845	852	859	866	873	880	1	1	2	3	4	4	5	6	6
615		888	895	902	909	916	923	930	937	944	951	1	1	2	3	4	4	5	6	6
616		958	965	972	979	986	993	**000**	**007**	**014**	**021**	1	1	2	3	4	4	5	6	6
617	79	029	036	043	050	057	064	071	078	085	092	1	1	2	3	4	4	5	6	6
618		099	106	113	120	127	134	141	148	155	162	1	1	2	3	4	4	5	6	6
619		169	176	183	190	197	204	211	218	225	232	1	1	2	3	4	4	5	6	6
620		239	246	253	260	267	274	281	288	295	302	1	1	2	3	4	4	5	6	6
621		309	316	323	330	337	344	351	358	365	372	1	1	2	3	4	4	5	6	6
622		379	386	393	400	407	414	421	428	435	442	1	1	2	3	4	4	5	6	6
623		449	456	463	470	477	484	491	498	505	512	1	1	2	3	3	4	5	6	6
624		518	525	532	539	546	553	560	567	574	581	1	1	2	3	3	4	5	6	6
625		588	595	602	609	616	623	630	637	644	650	1	1	2	3	3	4	5	6	6
626		657	664	671	678	685	692	699	706	713	720	1	1	2	3	3	4	5	6	6
627		727	734	741	748	754	761	768	775	782	789	1	1	2	3	3	4	5	6	6
628		796	803	810	817	824	831	837	844	851	858	1	1	2	3	3	4	5	6	6
629		865	872	879	886	893	900	906	913	920	927	1	1	2	3	3	4	5	6	6
630		934	941	948	955	962	969	975	982	989	996	1	1	2	3	3	4	5	6	6
631	80	003	010	017	024	030	037	044	051	058	065	1	1	2	3	3	4	5	6	6
632		072	079	085	092	099	106	113	120	127	134	1	1	2	3	3	4	5	5	6
633		140	147	154	161	168	175	182	188	195	202	1	1	2	3	3	4	5	5	6
634		209	216	223	229	236	243	250	257	264	271	1	1	2	3	3	4	5	5	6
635		277	284	291	298	305	312	318	325	332	339	1	1	2	3	3	4	5	5	6
636		346	353	359	366	373	380	387	393	400	407	1	1	2	3	3	4	5	5	6
637		414	421	428	434	441	448	455	462	468	475	1	1	2	3	3	4	5	5	6
638		482	489	496	502	509	516	523	530	536	543	1	1	2	3	3	4	5	5	6
639		550	557	564	570	577	584	591	598	604	611	1	1	2	3	3	4	5	5	6
640		618	625	632	638	645	652	659	665	672	679	1	1	2	3	3	4	5	5	6
641		686	693	699	706	713	720	726	733	740	747	1	1	2	3	3	4	5	5	6
642		754	760	767	774	781	787	794	801	808	814	1	1	2	3	3	4	5	5	6
643		821	828	835	841	848	855	862	868	875	882	1	1	2	3	3	4	5	5	6
644		889	895	902	909	916	922	929	936	942	949	1	1	2	3	3	4	5	5	6
645		956	963	969	976	983	990	996	**003**	**010**	**017**	1	1	2	3	3	4	5	5	6
646	81	023	030	037	043	050	057	064	070	077	084	1	1	2	3	3	4	5	5	6
647		090	097	104	111	117	124	131	137	144	151	1	1	2	3	3	4	5	5	6
648		158	164	171	178	184	191	198	204	211	218	1	1	2	3	3	4	5	5	6
649		224	231	238	245	251	258	265	271	278	285	1	1	2	3	3	4	5	5	6
650		291	298	305	311	318	325	331	338	345	351	1	1	2	3	3	4	5	5	6
		0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
650	81	291	298	305	311	318	325	331	338	345	351	1	1	2	3	3	4	5	5	6
651		358	365	371	378	385	391	398	405	411	418	1	1	2	3	3	4	5	5	6
652		425	431	438	445	451	458	465	471	478	485	1	1	2	3	3	4	5	5	6
653		491	498	505	511	518	525	531	538	544	551	1	1	2	3	3	4	5	5	6
654		558	564	571	578	584	591	598	604	611	618	1	1	2	3	3	4	5	5	6
655		624	631	637	644	651	657	664	671	677	684	1	1	2	3	3	4	5	5	6
656		690	697	704	710	717	723	730	737	743	750	1	1	2	3	3	4	5	5	6
657		757	763	770	776	783	790	796	803	809	816	1	1	2	3	3	4	5	5	6
658		823	829	836	842	849	856	862	869	875	882	1	1	2	3	3	4	5	5	6
659		889	895	902	908	915	921	928	935	941	948	1	1	2	3	3	4	5	5	6
660		954	961	968	974	981	987	994	**000**	**007**	**014**	1	1	2	3	3	4	5	5	6
661	82	020	027	033	040	046	053	060	066	073	079	1	1	2	3	3	4	5	5	6
662		086	092	099	105	112	119	125	132	138	145	1	1	2	3	3	4	5	5	6
663		151	158	164	171	177	184	191	197	204	210	1	1	2	3	3	4	5	5	6
664		217	223	230	236	243	250	256	263	269	276	1	1	2	3	3	4	5	5	6
665		282	289	295	302	308	315	321	328	334	341	1	1	2	3	3	4	5	5	6
666		347	354	360	367	374	380	387	393	400	406	1	1	2	3	3	4	5	5	6
667		413	419	426	432	439	445	452	458	465	471	1	1	2	3	3	4	5	5	6
668		478	484	491	497	504	510	517	523	530	536	1	1	2	3	3	4	5	5	6
669		543	549	556	562	569	575	582	588	595	601	1	1	2	3	3	4	5	5	6
670		607	614	620	627	633	640	646	653	659	666	1	1	2	3	3	4	5	5	6
671		672	679	685	692	698	705	711	718	724	730	1	1	2	3	3	4	5	5	6
672		737	743	750	756	763	769	776	782	789	795	1	1	2	3	3	4	5	5	6
673		802	808	814	821	827	834	840	847	853	860	1	1	2	3	3	4	5	5	6
674		866	872	879	885	892	898	905	911	918	924	1	1	2	3	3	4	4	5	6
675		930	937	943	950	956	963	969	975	982	988	1	1	2	3	3	4	4	5	6
676		995	**001**	**008**	**014**	**020**	**027**	**033**	**040**	**046**	**052**	1	1	2	3	3	4	4	5	6
677	83	059	065	072	078	085	091	097	104	110	117	1	1	2	3	3	4	4	5	6
678		123	129	136	142	149	155	161	168	174	181	1	1	2	3	3	4	4	5	6
679		187	193	200	206	213	219	225	232	238	244	1	1	2	3	3	4	4	5	6
680		251	257	264	270	276	283	289	296	302	308	1	1	2	3	3	4	4	5	6
681		315	321	327	334	340	347	353	359	366	372	1	1	2	3	3	4	4	5	6
682		378	385	391	398	404	410	417	423	429	436	1	1	2	3	3	4	4	5	6
683		442	448	455	461	468	474	480	487	493	499	1	1	2	3	3	4	4	5	6
684		506	512	518	525	531	537	544	550	556	563	1	1	2	3	3	4	4	5	6
685		569	575	582	588	594	601	607	613	620	626	1	1	2	3	3	4	4	5	6
686		632	639	645	651	658	664	670	677	683	689	1	1	2	3	3	3	4	5	6
687		696	702	708	715	721	727	734	740	746	753	1	1	2	3	3	4	4	5	6
688		759	765	771	778	784	790	797	803	809	816	1	1	2	3	3	4	4	5	6
689		822	828	835	841	847	853	860	866	872	879	1	1	2	3	3	4	4	5	6
690		885	891	898	904	910	916	923	929	935	942	1	1	2	3	3	4	4	5	6
691		948	954	960	967	973	979	986	992	998	**004**	1	1	2	3	3	4	4	5	6
692	84	011	017	023	029	036	042	048	055	061	067	1	1	2	3	3	4	4	5	6
693		073	080	086	092	098	105	111	117	123	130	1	1	2	2	3	4	4	5	6
694		136	142	148	155	161	167	173	180	186	192	1	1	2	2	3	4	4	5	6
695		198	205	211	217	223	230	236	242	248	255	1	1	2	2	3	4	4	5	6
696		261	267	273	280	286	292	298	305	311	317	1	1	2	2	3	4	4	5	6
697		323	330	336	342	348	354	361	367	373	379	1	1	2	2	3	4	4	5	6
698		386	392	398	404	410	417	423	429	435	442	1	1	2	2	3	4	4	5	6
699		448	454	460	466	473	479	485	491	497	504	1	1	2	2	3	4	4	5	6
700		510	516	522	528	535	541	547	553	559	566	1	1	2	2	3	4	4	5	6
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

											PARTES PROPORCIONALES								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
700	84 510	516	522	528	535	541	547	553	559	566	1	1	2	2	3	4	4	5	6
701	572	578	584	590	597	603	609	615	621	628	1	1	2	2	3	4	4	5	6
702	634	640	646	652	658	665	671	677	683	689	1	1	2	2	3	4	4	5	6
703	696	702	708	714	720	726	733	739	745	751	1	1	2	2	3	4	4	5	6
704	757	763	770	776	782	788	794	800	807	813	1	1	2	2	3	4	4	5	6
705	819	825	831	837	844	850	856	862	868	874	1	1	2	2	3	4	4	5	6
706	880	887	893	899	905	911	917	924	930	936	1	1	2	2	3	4	4	5	6
707	942	948	954	960	967	973	979	985	991	997	1	1	2	2	3	4	4	5	6
708	85 003	009	016	022	028	034	040	046	052	058	1	1	2	2	3	4	4	5	6
709	065	071	077	083	089	095	101	107	114	120	1	1	2	2	3	4	4	5	6
710	126	132	138	144	150	156	163	169	175	181	1	1	2	2	3	4	4	5	6
711	187	193	199	205	211	217	224	230	236	242	1	1	2	2	3	4	4	5	5
712	248	254	260	266	272	278	285	291	297	303	1	1	2	2	3	4	4	5	5
713	309	315	321	327	333	339	345	352	358	364	1	1	2	2	3	4	4	5	5
714	370	376	382	388	394	400	406	412	418	425	1	1	2	2	3	4	4	5	5
715	431	437	443	449	455	461	467	473	479	485	1	1	2	2	3	4	4	5	5
716	491	497	503	510	516	522	528	534	540	546	1	1	2	2	3	4	4	5	5
717	552	558	564	570	576	582	588	594	600	606	1	1	2	2	3	4	4	5	5
718	612	618	625	631	637	643	649	655	661	667	1	1	2	2	3	4	4	5	5
719	673	679	685	691	697	703	709	715	721	727	1	1	2	2	3	4	4	5	5
720	733	739	745	751	757	763	769	775	781	788	1	1	2	2	3	4	4	5	5
721	794	800	806	812	818	824	830	836	842	848	1	1	2	2	3	4	4	5	5
722	854	860	866	872	878	884	890	896	902	908	1	1	2	2	3	4	4	5	5
723	914	920	926	932	938	944	950	956	962	968	1	1	2	2	3	4	4	5	5
724	974	980	986	992	998	**004**	**010**	**016**	**022**	**028**	1	1	2	2	3	4	4	5	5
725	86 034	040	046	052	058	064	070	076	082	088	1	1	2	2	3	4	4	5	5
726	094	100	106	112	118	124	130	136	141	147	1	1	2	2	3	4	4	5	5
727	153	159	165	171	177	183	189	195	201	207	1	1	2	2	3	4	4	5	5
728	213	219	225	231	237	243	249	255	261	267	1	1	2	2	3	4	4	5	5
729	273	279	285	291	297	303	308	314	320	326	1	1	2	2	3	4	4	5	5
730	332	338	344	350	356	362	368	374	380	386	1	1	2	2	3	4	4	5	5
731	392	398	404	410	416	421	427	433	439	445	1	1	2	2	3	4	4	5	5
732	451	457	463	469	475	481	487	493	499	504	1	1	2	2	3	4	4	5	5
733	510	516	522	528	534	540	546	552	558	564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
734	570	576	581	587	593	599	605	611	617	623	1	1	2	2	3	4	4	5	5
735	629	635	641	646	652	658	664	670	676	682	1	1	2	2	3	4	4	5	5
736	688	694	700	705	711	717	723	729	735	741	1	1	2	2	3	4	4	5	5
737	747	753	759	764	770	776	782	788	794	800	1	1	2	2	3	4	4	5	5
738	806	812	817	823	829	835	841	847	853	859	1	1	2	2	3	4	4	5	5
739	864	870	876	882	888	894	900	906	911	917	1	1	2	2	3	4	4	5	5
740	923	929	935	941	947	953	958	964	970	976	1	1	2	2	3	4	4	5	5
741	982	988	994	999	**005**	**011**	**017**	**023**	**029**	**035**	1	1	2	2	3	4	4	5	5
742	87 040	046	052	058	064	070	075	081	087	093	1	1	2	2	3	4	4	5	5
743	099	105	111	116	122	128	134	140	146	151	1	1	2	2	3	4	4	5	5
744	157	163	169	175	181	186	192	198	204	210	1	1	2	2	3	4	4	5	5
745	216	221	227	233	239	245	251	256	262	268	1	1	2	2	3	3	4	5	5
746	274	280	286	291	297	303	309	315	320	326	1	1	2	2	3	3	4	5	5
747	332	338	344	350	355	361	367	373	379	384	1	1	2	2	3	3	4	5	5
748	390	396	402	408	413	419	425	431	437	442	1	1	2	2	3	3	4	5	5
749	448	454	460	466	471	477	483	489	495	500	1	1	2	2	3	3	4	5	5
750	506	512	518	523	529	535	541	547	552	558	1	1	2	2	3	3	4	5	5
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
750	87	506	512	518	523	529	535	541	547	552	558	1	1	2	2	3	3	4	5	5
751		564	570	576	581	587	593	599	604	610	616	1	1	2	2	3	3	4	5	5
752		622	628	633	639	645	651	656	662	668	674	1	1	2	2	3	3	4	5	5
753		680	685	691	697	703	708	714	720	726	731	1	1	2	2	3	3	4	5	5
754		737	743	749	754	760	766	772	777	783	789	1	1	2	2	3	3	4	5	5
755		795	800	806	812	818	823	829	835	841	846	1	1	2	2	3	3	4	5	5
756		852	858	864	869	875	881	887	892	898	904	1	1	2	2	3	3	4	5	5
757		910	915	921	927	933	938	944	950	955	961	1	1	2	2	3	3	4	5	5
758		967	973	978	984	990	996	**001**	**007**	**013**	**018**	1	1	2	2	3	3	4	5	5
759	88	024	030	036	041	047	053	058	064	070	076	1	1	2	2	3	3	4	5	5
760		082	087	093	098	104	110	116	121	127	133	1	1	2	2	3	3	4	5	5
761		138	144	150	156	161	167	173	178	184	190	1	1	2	2	3	3	4	5	5
762		196	201	207	213	218	224	230	235	241	247	1	1	2	2	3	3	4	5	5
763		252	258	264	270	275	281	287	292	298	304	1	1	2	2	3	3	4	5	5
764		309	315	321	326	332	338	343	349	355	360	1	1	2	2	3	3	4	5	5
765		366	372	378	383	389	395	400	406	412	417	1	1	2	2	3	3	4	5	5
766		423	429	434	440	446	451	457	463	468	474	1	1	2	2	3	3	4	5	5
767		480	485	491	497	502	508	514	519	525	530	1	1	2	2	3	3	4	5	5
768		536	542	547	553	559	564	570	576	581	587	1	1	2	2	3	3	4	5	5
769		593	598	604	610	615	621	627	632	638	643	1	1	2	2	3	3	4	5	5
770		649	655	660	666	672	677	683	689	694	700	1	1	2	2	3	3	4	5	5
771		705	711	717	722	728	734	739	745	750	756	1	1	2	2	3	3	4	5	5
772		762	767	773	779	784	790	795	801	807	812	1	1	2	2	3	3	4	4	5
773		818	824	829	835	840	846	852	857	863	868	1	1	2	2	3	3	4	4	5
774		874	880	885	891	897	902	908	913	919	925	1	1	2	2	3	3	4	4	5
775		930	936	941	947	953	958	964	969	975	981	1	1	2	2	3	3	4	4	5
776		986	992	997	**003**	**009**	**014**	**020**	**025**	**031**	**037**	1	1	2	2	3	3	4	4	5
777	89	042	048	053	059	064	070	076	081	087	092	1	1	2	2	3	3	4	4	5
778		098	104	109	115	120	126	131	137	143	148	1	1	2	2	3	3	4	4	5
779		154	159	165	170	176	182	187	193	198	204	1	1	2	2	3	3	4	4	5
780		209	215	221	226	232	237	243	248	254	260	1	1	2	2	3	3	4	4	5
781		265	271	276	282	287	293	298	304	310	315	1	1	2	2	3	3	4	4	5
782		321	326	332	337	343	348	354	360	365	371	1	1	2	2	3	3	4	4	5
783		376	382	387	393	398	404	409	415	421	426	1	1	2	2	3	3	4	4	5
784		432	437	443	448	454	459	465	470	476	481	1	1	2	2	3	3	4	4	5
785		487	493	498	504	509	515	520	526	531	537	1	1	2	2	3	3	4	4	5
786		542	548	553	559	564	570	575	581	586	592	1	1	2	2	3	3	4	4	5
787		597	603	609	614	620	625	631	636	642	647	1	1	2	2	3	3	4	4	5
788		653	658	664	669	675	680	686	691	697	702	1	1	2	2	3	3	4	4	5
789		708	713	719	724	730	735	741	746	752	757	1	1	2	2	3	3	4	4	5
790		763	768	774	779	785	790	796	801	807	812	1	1	2	2	3	3	4	4	5
791		818	823	829	834	840	845	851	856	862	867	1	1	2	2	3	3	4	4	5
792		873	878	883	889	894	900	905	911	916	922	1	1	2	2	3	3	4	4	5
793		927	933	938	944	949	955	960	966	971	977	1	1	2	2	3	3	4	4	5
794		982	988	993	998	**004**	**009**	**015**	**020**	**026**	**031**	1	1	2	2	3	3	4	4	5
795	90	037	042	048	053	059	064	069	075	080	086	1	1	2	2	3	3	4	4	5
796		091	097	102	108	113	119	124	129	135	140	1	1	2	2	3	3	4	4	5
797		146	151	157	162	168	173	179	184	189	195	1	1	2	2	3	3	4	4	5
798		200	206	211	217	222	227	233	238	244	249	1	1	2	2	3	3	4	4	5
799		255	260	266	271	276	282	287	293	298	304	1	1	2	2	3	3	4	4	5
800		309	314	320	325	331	336	342	347	352	358	1	1	2	2	3	3	4	4	5
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
800	90	309	314	320	325	331	336	342	347	352	358	1	1	2	2	3	3	4	4	5
801		363	369	374	380	385	390	396	401	407	412	1	1	2	2	3	3	4	4	5
802		417	423	428	434	439	444	450	455	461	466	1	1	2	2	3	3	4	4	5
803		472	477	482	488	493	499	504	509	515	520	1	1	2	2	3	3	4	4	5
804		526	531	536	542	547	553	558	563	569	574	1	1	2	2	3	3	4	4	5
805		580	585	590	596	601	607	612	617	623	628	1	1	2	2	3	3	4	4	5
806		634	639	644	650	655	660	666	671	677	682	1	1	2	2	3	3	4	4	5
807		687	693	698	704	709	714	720	725	730	736	1	1	2	2	3	3	4	4	5
808		741	747	752	757	763	768	773	779	784	789	1	1	2	2	3	3	4	4	5
809		795	800	806	811	816	822	827	832	838	843	1	1	2	2	3	3	4	4	5
810		849	854	859	865	870	875	881	886	891	897	1	1	2	2	3	3	4	4	5
811		902	907	913	918	924	929	934	940	945	950	1	1	2	2	3	3	4	4	5
812		956	961	966	972	977	982	988	993	998	**004**	1	1	2	2	3	3	4	4	5
813	91	009	014	020	025	030	036	041	046	052	057	1	1	2	2	3	3	4	4	5
814		062	068	073	078	084	089	094	100	105	110	1	1	2	2	3	3	4	4	5
815		116	121	126	132	137	142	148	153	158	164	1	1	2	2	3	3	4	4	5
816		169	174	180	185	190	196	201	206	212	217	1	1	2	2	3	3	4	4	5
817		222	228	233	238	243	249	254	259	265	270	1	1	2	2	3	3	4	4	5
818		275	281	286	291	297	302	307	312	318	323	1	1	2	2	3	3	4	4	5
819		328	334	339	344	350	355	360	365	371	376	1	1	2	2	3	3	4	4	5
820		381	387	392	397	403	408	413	418	424	429	1	1	2	2	3	3	4	4	5
821		434	440	445	450	455	461	466	471	477	482	1	1	2	2	3	3	4	4	5
822		487	492	498	503	508	514	519	524	529	535	1	1	2	2	3	3	4	4	5
823		540	545	551	556	561	566	572	577	582	587	1	1	2	2	3	3	4	4	5
824		593	598	603	609	614	619	624	630	635	640	1	1	2	2	3	3	4	4	5
825		645	651	656	661	666	672	677	682	687	693	1	1	2	2	3	3	4	4	5
826		698	703	709	714	719	724	730	735	740	745	1	1	2	2	3	3	4	4	5
827		751	756	761	766	772	777	782	787	793	798	1	1	2	2	3	3	4	4	5
828		803	808	814	819	824	829	834	840	845	850	1	1	2	2	3	3	4	4	5
829		855	861	866	871	876	882	887	892	897	903	1	1	2	2	3	3	4	4	5
830		908	913	918	924	929	934	939	944	950	955	1	1	2	2	3	3	4	4	5
831		960	965	971	976	981	986	991	997	**002**	**007**	1	1	2	2	3	3	4	4	5
832	92	012	018	023	028	033	038	044	049	054	059	1	1	2	2	3	3	4	4	5
833		065	070	075	080	085	091	096	101	106	111	1	1	2	2	3	3	4	4	5
834		117	122	127	132	137	143	148	153	158	163	1	1	2	2	3	3	4	4	5
835		169	174	179	184	189	195	200	205	210	215	1	1	2	2	3	3	4	4	5
836		221	226	231	236	241	247	252	257	262	267	1	1	2	2	3	3	4	4	5
837		273	278	283	288	293	298	304	309	314	319	1	1	2	2	3	3	4	4	5
838		324	330	335	340	345	350	355	361	366	371	1	1	2	2	3	3	4	4	5
839		376	381	387	392	397	402	407	412	418	423	1	1	2	2	3	3	4	4	5
840		428	433	438	443	449	454	459	464	469	474	1	1	2	2	3	3	4	4	5
841		480	485	490	495	500	505	511	516	521	526	1	1	2	2	3	3	4	4	5
842		531	536	542	547	552	557	562	567	572	578	1	1	2	2	3	3	4	4	5
843		583	588	593	598	603	609	614	619	624	629	1	1	2	2	3	3	4	4	5
844		634	639	645	650	655	660	665	670	675	681	1	1	2	2	3	3	4	4	5
845		686	691	696	701	706	711	716	722	727	732	1	1	2	2	3	3	4	4	5
846		737	742	747	752	758	763	768	773	778	783	1	1	2	2	3	3	4	4	5
847		788	793	799	804	809	814	819	824	829	834	1	1	2	2	3	3	4	4	5
848		840	845	850	855	860	865	870	875	881	886	1	1	2	2	3	3	4	4	5
849		891	896	901	906	911	916	921	927	932	937	1	1	2	2	3	3	4	4	5
850		942	947	952	957	962	967	973	978	983	983	1	1	2	2	3	3	4	4	5
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PARTES PROPORCIONALES 1	2	3	4	5	6	7	8	9
850	92	942	947	952	957	962	967	973	978	983	988	1	1	2	2	3	3	4	4	5
851		993	998	**003**	**008**	**013**	**018**	**024**	**029**	**034**	**039**	1	1	2	2	3	3	4	4	5
852	93	044	049	054	059	064	069	075	080	085	090	1	1	2	2	3	3	4	4	5
853		095	100	105	110	115	120	125	131	136	141	1	1	2	2	3	3	4	4	5
854		146	151	156	161	166	171	176	181	186	192	0	1	2	2	3	3	4	4	5
855		197	202	207	212	217	222	227	232	237	242	0	1	2	2	3	3	4	4	5
856		247	252	258	263	268	273	278	283	288	293	0	1	2	2	3	3	4	4	5
857		298	303	308	313	318	323	328	334	339	344	0	1	2	2	3	3	4	4	5
858		349	354	359	364	369	374	379	384	389	394	0	1	2	2	3	3	4	4	5
859		399	404	409	414	420	425	430	435	440	445	0	1	2	2	3	3	4	4	5
860		450	455	460	465	470	475	480	485	490	495	0	1	2	2	3	3	4	4	5
861		500	505	510	515	520	526	531	536	541	546	0	1	2	2	3	3	4	4	5
862		551	556	561	566	571	576	581	586	591	596	0	1	2	2	3	3	4	4	5
863		601	606	611	616	621	626	631	636	641	646	0	1	2	2	3	3	4	4	5
864		651	656	661	666	671	676	682	687	692	697	0	1	2	2	3	3	4	4	5
865		702	707	712	717	722	727	732	737	742	747	0	1	2	2	3	3	4	4	5
866		752	757	762	767	772	777	782	787	792	797	0	1	2	2	2	3	4	4	5
867		802	807	812	817	822	827	832	837	842	847	0	1	2	2	2	3	4	4	4
868		852	857	862	867	872	877	882	887	892	897	0	1	2	2	2	3	4	4	4
869		902	907	912	917	922	927	932	937	942	947	0	1	2	2	2	3	3	4	4
870		952	957	962	967	972	977	982	987	992	997	0	1	1	2	2	3	3	4	4
871	94	002	007	012	017	022	027	032	037	042	047	0	1	1	2	2	3	3	4	4
872		052	057	062	067	072	077	082	086	091	096	0	1	1	2	2	3	3	4	4
873		101	106	111	116	121	126	131	136	141	146	0	1	1	2	2	3	3	4	4
874		151	156	161	166	171	176	181	186	191	196	0	1	1	2	2	3	3	4	4
875		201	206	211	216	221	226	231	236	240	245	0	1	1	2	2	3	3	4	4
876		250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	0	1	1	2	2	3	3	4	4
877		300	305	310	315	320	325	330	335	340	344	0	1	1	2	2	3	3	4	4
878		349	354	359	364	369	374	379	384	389	394	0	1	1	2	2	3	3	4	4
879		399	404	409	414	419	424	429	433	438	443	0	1	1	2	2	3	3	4	4
880		448	453	458	463	468	473	478	483	488	493	0	1	1	2	2	3	3	4	4
881		498	503	507	512	517	522	527	532	537	542	0	1	1	2	2	3	3	4	4
882		547	552	557	562	567	571	576	581	586	591	0	1	1	2	2	3	3	4	4
883		596	601	606	611	616	621	626	630	635	640	0	1	1	2	2	3	3	4	4
884		645	650	655	660	665	670	675	680	685	689	0	1	1	2	2	3	3	4	4
885		694	699	704	709	714	719	724	729	734	738	0	1	1	2	2	3	3	4	4
886		743	748	753	758	763	768	773	778	783	787	0	1	1	2	2	3	3	4	4
887		792	797	802	807	812	817	822	827	832	836	0	1	1	2	2	3	3	4	4
888		841	846	851	856	861	866	871	876	880	885	0	1	1	2	2	3	3	4	4
889		890	895	900	905	910	915	919	924	929	934	0	1	1	2	2	3	4	4	4
890		939	944	949	954	959	963	968	973	978	983	0	1	1	2	2	3	3	4	4
891		988	993	998	**002**	**007**	**012**	**017**	**022**	**027**	**032**	0	1	1	2	2	3	3	4	4
892	95	036	041	046	051	056	061	066	071	075	080	0	1	1	2	2	3	3	4	4
893		085	090	095	100	105	109	114	119	124	129	0	1	1	2	2	3	3	4	4
894		134	139	143	148	153	158	163	168	173	177	0	1	1	2	2	3	3	4	4
895		182	187	192	197	202	207	211	216	221	226	0	1	1	2	2	3	3	4	4
896		231	236	240	245	250	255	260	265	270	274	0	1	1	2	2	3	3	4	4
897		279	284	289	294	299	303	308	313	318	323	0	1	1	2	2	3	3	4	4
898		328	332	337	342	347	352	357	361	366	371	0	1	1	2	2	3	3	4	4
899		376	381	386	390	395	400	405	410	415	419	0	1	1	2	2	3	3	4	4
900		424	429	434	439	444	448	453	458	463	468	0	1	1	2	2	3	3	4	4
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

												PARTES PROPORCIONALES								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
900	95	424	429	434	439	444	448	453	458	463	468	0	1	1	2	2	3	3	4	4
901		472	477	482	487	492	497	501	506	511	516	0	1	1	2	2	3	3	4	4
902		521	525	530	535	540	545	550	554	559	564	0	1	1	2	2	3	3	4	4
903		569	574	578	583	588	593	598	602	607	612	0	1	1	2	2	3	3	4	4
904		617	622	626	631	636	641	646	650	655	660	0	1	1	2	2	3	3	4	4
905		665	670	674	679	684	689	694	698	703	708	0	1	1	2	2	3	3	4	4
906		713	718	722	727	732	737	742	746	751	756	0	1	1	2	2	3	3	4	4
907		761	766	770	775	780	785	789	794	799	804	0	1	1	2	2	3	3	4	4
908		809	813	818	823	828	832	837	842	847	852	0	1	1	2	2	3	3	4	4
909		856	861	866	871	875	880	885	890	895	899	0	1	1	2	2	3	3	4	4
910		904	909	914	918	923	928	933	938	942	947	0	1	1	2	2	3	3	4	4
911		952	957	961	966	971	976	980	985	990	995	0	1	1	2	2	3	3	4	4
912		999	**004**	**009**	**014**	**019**	**023**	**028**	**033**	**038**	**042**	0	1	1	2	2	3	3	4	4
913	96	047	052	057	061	066	071	076	080	085	090	0	1	1	2	2	3	3	4	4
914		095	099	104	109	114	118	123	128	133	137	0	1	1	2	2	3	3	4	4
915		142	147	152	166	161	166	171	175	180	185	0	1	1	2	2	3	3	4	4
916		190	194	199	204	209	213	218	223	227	232	0	1	1	2	2	3	3	4	4
917		237	242	246	251	256	261	265	270	275	280	0	1	1	2	2	3	3	4	4
918		284	289	294	298	303	308	313	317	322	327	0	1	1	2	2	3	3	4	4
919		332	336	341	346	350	355	360	365	369	374	0	1	1	2	2	3	3	4	4
920		379	384	388	393	398	402	407	412	417	421	0	1	1	2	2	3	3	4	4
921		426	431	435	440	445	450	454	459	464	468	0	1	1	2	2	3	3	4	4
922		473	478	483	487	492	497	501	506	511	515	0	1	1	2	2	3	3	4	4
923		520	525	530	534	539	544	548	553	558	562	0	1	1	2	2	3	3	4	4
924		567	572	577	581	586	591	595	600	605	609	0	1	1	2	2	3	3	4	4
925		614	619	624	628	633	638	642	647	652	656	0	1	1	2	2	3	3	4	4
926		661	666	670	675	680	685	689	694	699	703	0	1	1	2	2	3	3	4	4
927		708	713	717	722	727	731	736	741	745	750	0	1	1	2	2	3	3	4	4
928		755	759	764	769	774	778	783	788	792	797	0	1	1	2	2	3	3	4	4
929		802	806	811	816	820	825	830	834	839	844	0	1	1	2	2	3	3	4	4
930		848	853	858	862	867	872	876	881	886	890	0	1	1	2	2	3	3	4	4
931		895	900	904	909	914	918	923	928	932	937	0	1	1	2	2	3	3	4	4
932		942	946	951	956	960	965	970	974	979	984	0	1	1	2	2	3	3	4	4
933		988	993	997	**002**	**007**	**011**	**016**	**021**	**025**	**030**	0	1	1	2	2	3	3	4	4
934	97	035	039	044	049	053	058	063	067	072	077	0	1	1	2	2	3	3	4	4
935		081	086	090	095	100	104	109	114	118	123	0	1	1	2	2	3	3	4	4
936		128	132	137	142	146	151	155	160	165	169	0	1	1	2	2	3	3	4	4
937		174	179	183	188	192	197	202	206	211	216	0	1	1	2	2	3	3	4	4
938		220	225	230	234	239	243	248	253	257	262	0	1	1	2	2	3	3	4	4
939		267	271	276	280	285	290	294	299	304	308	0	1	1	2	2	3	3	4	4
940		313	317	322	327	331	336	340	345	350	354	0	1	1	2	2	3	3	4	4
941		359	364	368	373	377	382	387	391	396	400	0	1	1	2	2	3	3	4	4
942		405	410	414	419	424	428	433	437	442	447	0	1	1	2	2	3	3	4	4
943		451	456	460	465	470	474	479	483	488	493	0	1	1	2	2	3	3	4	4
944		497	502	506	511	516	520	525	529	534	539	0	1	1	2	2	3	3	4	4
945		543	548	552	557	562	566	571	575	580	585	0	1	1	2	2	3	3	4	4
946		589	594	598	603	607	612	617	621	626	630	0	1	1	2	2	3	3	4	4
947		635	640	644	649	653	658	663	667	672	676	0	1	1	2	2	3	3	4	4
948		681	685	690	695	699	704	708	713	717	722	0	1	1	2	2	3	3	4	4
949		727	731	736	740	745	750	754	759	763	768	0	1	1	2	2	3	3	4	4
950		772	777	782	786	791	795	800	804	809	813	0	1	1	2	2	3	3	4	4
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PARTES PROPORCIONALES 1	2	3	4	5	6	7	8	9
950	97 772	777	782	786	791	795	800	804	809	813	0	1	1	2	2	3	3	4	4
951	818	823	827	832	836	841	845	850	855	859	0	1	1	2	2	3	3	4	4
952	864	868	873	877	882	886	891	896	900	905	0	1	1	2	2	3	3	4	4
953	909	914	918	923	928	932	937	941	946	950	0	1	1	2	2	3	3	4	4
954	955	959	964	968	973	978	982	987	991	996	0	1	1	2	2	3	3	4	4
955	98 000	005	009	014	019	023	028	032	037	041	0	1	1	2	2	3	3	4	4
956	046	050	055	059	064	068	073	078	082	087	0	1	1	2	2	3	3	4	4
957	091	096	100	105	109	114	118	123	127	132	0	1	1	2	2	3	3	4	4
958	137	141	146	150	155	159	164	168	173	177	0	1	1	2	2	3	3	4	4
959	182	186	191	195	200	204	209	214	218	223	0	1	1	2	2	3	3	4	4
960	227	232	236	241	245	250	254	259	263	268	0	1	1	2	2	3	3	4	4
961	272	277	281	286	290	295	299	304	308	313	0	1	1	2	2	3	3	4	4
962	318	322	327	331	336	340	345	349	354	358	0	1	1	2	2	3	3	4	4
963	363	367	372	376	381	385	390	394	399	403	0	1	1	2	2	3	3	4	4
964	408	412	417	421	426	430	435	439	444	448	0	1	1	2	2	3	3	4	4
965	453	457	462	466	471	475	480	484	489	493	0	1	1	2	2	3	3	4	4
966	498	502	507	511	516	520	525	529	534	538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
967	543	547	552	556	561	565	570	574	579	583	0	1	1	2	2	3	3	4	4
968	588	592	597	601	605	610	614	619	623	628	0	1	1	2	2	3	3	4	4
969	632	637	641	646	650	655	659	664	668	673	0	1	1	2	2	3	3	4	4
970	677	682	686	691	695	700	704	709	713	717	0	1	1	2	2	3	3	4	4
971	722	726	731	735	740	744	749	753	758	762	0	1	1	2	2	3	3	4	4
972	767	771	776	780	784	789	793	798	802	807	0	1	1	2	2	3	3	4	4
973	811	816	820	825	829	834	838	843	847	851	0	1	1	2	2	3	3	4	4
974	856	860	865	869	874	878	883	887	892	896	0	1	1	2	2	3	3	4	4
975	900	905	909	914	918	923	927	932	936	941	0	1	1	2	2	3	3	4	4
976	945	949	954	958	963	967	972	976	981	985	0	1	1	2	2	3	3	4	4
977	989	994	998	**003**	**007**	**012**	**016**	**021**	**025**	**029**	0	1	1	2	2	3	3	4	4
978	99 034	038	043	047	052	056	061	065	069	074	0	1	1	2	2	3	3	4	4
979	078	083	087	092	096	100	105	109	114	118	0	1	1	2	2	3	3	4	4
980	123	127	131	136	140	145	149	154	158	162	0	1	1	2	2	3	3	4	4
981	167	171	176	180	185	189	193	198	202	207	0	1	1	2	2	3	3	4	4
982	211	216	220	224	229	233	238	242	247	251	0	1	1	2	2	3	3	4	4
983	255	260	264	269	273	277	282	286	291	295	0	1	1	2	2	3	3	4	4
984	300	304	308	313	317	322	326	330	335	339	0	1	1	2	2	3	3	4	4
985	344	348	352	357	361	366	370	374	379	383	0	1	1	2	2	3	3	4	4
986	388	392	396	401	405	410	414	419	423	427	0	1	1	2	2	3	3	4	4
987	432	436	441	446	449	454	458	463	467	471	0	1	1	2	2	3	3	4	4
988	476	480	484	489	493	498	502	506	511	515	0	1	1	2	2	3	3	4	4
989	520	524	528	533	537	542	546	550	555	559	0	1	1	2	2	3	3	4	4
990	564	568	572	577	581	585	590	594	599	603	0	1	1	2	2	3	3	4	4
991	607	612	616	621	625	629	634	638	642	647	0	1	1	2	2	3	3	4	4
992	651	656	660	664	669	673	677	682	686	691	0	1	1	2	2	3	3	4	4
993	695	699	704	708	712	717	721	726	730	734	0	1	1	2	2	3	3	3	4
994	739	743	747	752	756	760	765	769	774	778	0	1	1	2	2	3	3	3	4
995	782	787	791	795	800	804	808	813	817	822	0	1	1	2	2	3	3	3	4
996	826	830	835	839	843	848	852	856	861	865	0	1	1	2	2	3	3	3	4
997	870	874	878	883	887	891	896	900	904	909	0	1	1	2	2	3	3	3	4
998	913	917	922	926	930	935	939	944	948	952	0	1	1	2	2	3	3	3	4
999	957	961	965	970	974	978	983	987	991	996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
	0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

INDICE DE MATERIAS

B

C

D

E

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

La EDITORIAL KAPELUSZ, S. A., dio término a la 2ª tirada de la cuarta edición de esta obra en el mes de febrero de 1962, en los talleres gráficos Torfano, Carabobo 1151, Buenos Aires.

K. 7519